

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ÍVINA LANGSDORFF SANTANA

Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li
exauridas utilizando ácido cítrico como lixiviador e
precursor na formação de eletroquímica de
 $\text{Co(OH)}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e química de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$
e LiCoO_2

VITÓRIA

2016

ÍVINA LANGSDORFF SANTANA

Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li
exauridas utilizando ácido cítrico como lixiviador e
precursor na formação de eletroquímica de
 $\text{Co(OH)}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e química de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$
e LiCoO_2

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química do Centro de
Ciências Exatas da Universidade Federal
do Espírito Santo, como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em
Química, na área de concentração de
Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito
José Geraldo de Freitas

VITÓRIA

2016

ÍVINA LANGSDORFF SANTANA

Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li exauridas utilizando ácido cítrico como lixiviador e precursor na formação de eletroquímica de $\text{Co(OH)}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e química de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e LiCoO_2

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração de Físico-Química.

Aprovada em

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas

Prof. Dr. Rafael Queiroz Ferreira

Prof. Dr. Luiz Carlos Pimentel Almeida

Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis

A todos os mestres que inspiraram minha vida.

A minha avó Ilda (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Espírito Santo.

Ao programa de Pós-Graduação em Química – PGQUI.

À secretaria e Coordenação do PGQUI.

À CAPES.

Ao NCPQ e ao LabPetro.

Ao Prof. Marcos pela oportunidade, paciência e confiança.

À Professora Fátima por todo apoio na parte da fotocatalise do projeto.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e amor incondicional.

Aos amigos Dani, Thamyres, Andressa e Hugo por acreditarem em mim, me apoiarem e me incentivarem sempre.

À Amanda pela companhia fundamental nesta difícil caminhada.

Aos queridos amigos do grupo de Eletroquímica (Thamyres, Giordano, Vítor, Pedro Vítor, Estêvão e Deise) que muito contribuíram com conhecimento, apoio, incentivo e aquela ajudinha básica sem a qual não teria chegado até aqui.

Ao Jairo (LUCCAR); Mayara e Gustavo (Laboratório de Caracterização); Guto e Paulinho (RX) pela ajuda na caracterização dos materiais;

À equipe do laboratório de absorção Atômica, em especial à Kamilla.

Aos amigos e companheiros do LabÁguas, em especial Renan e Mayra.

Aos velhos amigos do LabPetro Carlão, Suzi, Cristina e Natalia Portela, Prof. Eustáquio.

Aos coordenadores do PPGQUI, Prof. Valdemar e Prof. Maria Tereza pelo excelente trabalho.

Aos professores do mestrado Prof. Anderson Fuzzer, Prof. Eloi, Prof. Marcos, Prof^a. Geisamanda e Prof.^a Maria Tereza pelo conhecimento adquirido nas disciplinas do curso de mestrado.

Aos professores Fátima e Rafael por terem participado da banca examinadora da qualificação.

À Pâmela (UFSCAR) pelas medidas de descarga das baterias

À prof^a Sonia Regina Biaggio (UFSCAR) pelas medidas eletroquímicas dos eletrodos

Do ponto de vista do planeta, é impossível
jogar o lixo fora, porque não existe fora.

(Autor desconhecido)

RESUMO

Neste trabalho, cobalto e o lítio presente em cátodos de baterias íon-Li exauridas de celulares Samsung® e de notebook HP® são recuperadas em um processo hidrometalúrgico. Neste processo, o ácido cítrico é utilizado como agente de lixiviação. A partir da solução lixiviada desenvolvem-se rotas eletroquímica e química para reciclagem de cobalto e lítio. Na rota eletroquímica e com o auxílio da técnica cronopotenciométrica, obtém-se filme fino de um material misto composto por Co(OH)_2 , Co_3O_4 e LiCoO_2 . Devido à grande estabilidade dos complexos de cobalto e lítio na solução lixiviada, uma densidade de corrente de $-0,45 \text{ A cm}^{-2}$ e densidade de carga (250, 300 e 350 C cm^{-2}) são usadas para deposição do Co(OH)_2 , Co_3O_4 e LiCoO_2 . A reciclagem eletroquímica apresenta baixa eficiência de carga de eletrodeposição (em torno de 4,0 %) e o material reciclado tem capacitâncias de $8,39 \text{ mF/g}$ para 350 C cm^{-2} . Para a rota química de reciclagem é utilizado o método de sol-gel. O material precursor é calcinado em diferentes temperaturas (250°C , 350°C , 450°C , 650°C e 850°C). O material reciclado pelo método de sol-gel, trata-se de uma mistura de óxidos ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$) para os precursores calcinados até a temperatura de 650°C . Para o precursor calcinado a 850°C forma-se apenas o LiCoO_2 . As misturas de óxidos ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$) calcinadas em diferentes temperaturas são testadas como catalisadores da fotodegradação do corante azul de metileno. O catalisador calcinado à temperatura de 450°C tem a melhor atividade catalítica, degradando 90% do azul de metileno em 10 horas de fotocatalise. Medidas eletroquímicas são feitas com o óxido LiCoO_2 calcinado a temperatura de 850°C . A voltametria cíclica do LiCoO_2 reciclado apresenta boa reversibilidade de intercalação e desintercalação de lítio nos sítios do óxido de cobalto. O LiCoO_2 reciclado é um material promissor para fabricação de cátodos de baterias íon-Lítio. Esse estudo fornece importantes parâmetros para desenvolvimento de novas metodologias verdes de reciclagem de baterias íon-Li.

Palavras Chaves: Reciclagem, Bateria íon-Li, ácido cítrico, óxido de cobalto, hidróxido de cobalto, óxido litiado de cobalto.

ABSTRACT

In this present work, cobalt and lithium from spent lithium ion batteries Samsung® and HP® was recovered in hydrometallurgical process. Citric acid was leachant and H_2O_2 was reductant agent. Two recycling routes were developed using leaching solution of cobalt and lithium: an electrochemical route; and a synthetic route. On electrochemical route, cobalt oxides (LiCoO_2 and Co_3O_4) and hydroxides electrodeposited on nickel substrate using galvanostatic technique. High current density of $-0,45 \text{ Acm}^{-2}$ used for electrodeposition due to great stability of cobalt and lithium complex. Electrodeposition carried out using charge densities of -250, -300 and -350 Ccm^{-2} . Electrochemical recycling route presented low efficiency of electrodeposition ($\sim 1,5\%$) and recycled material, tested as pseudocapacitors, presented irrelevant capacitances (lower than 1 Fg^{-1}). Synthetic recycling route was carried out using a sol-gel method for LiCoO_2 and Co_3O_4 preparation. To form sol-gel precursor, leaching solution of cobalt and lithium citrate was used. Sol-gel precursor calcined at 250°C , 350°C , 450°C and 650°C formed a mixed cobalt oxides compounds (LiCoO_2 and Co_3O_4). Mixed cobalt and lithium oxides tested as catalyst for methylene blue photodegradation presented good catalytic activity. Mixed cobalt oxides calcined at 450°C degraded 90% of methylene blue after 10 hours and 100% after 24 hours of photocatalysis. Sol-gel precursor calcined at 850°C formed only LiCoO_2 . Electrochemical properties of recycled cobalt and lithium oxide were studied using cyclic voltammetry. Recycled LiCoO_2 is a promising material for lithium ion batteries cathodes. The contribution of this work is that it presents a means to produce valuable materials having electrochemical and catalytic properties from recycled batteries through a spent lithium ion batteries without polluting the environment.

Keywords: Recycling, lithium ion batteries, citric acid, cobalt oxide, cobalt hydroxide, cobalt lithium oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução de vendas de células de baterias de íon-Li no mercado de dispositivos eletrônicos e veículos híbridos. Adaptado de SCROSATI; GARCHE, 2010.	22
Figura 2: Comparação entre diferentes tipos de baterias em relação à densidade de energia gravimétrica e volumétrica. Adaptado de ARMAND, 2001.	22
Figura 3: Esquema ilustrado do funcionamento de uma bateria íon-Li. Adaptado de GOODENOUGH; PARK, 2012.	23
Figura 4: Estruturas do citrato de cobalto. WANG et al., 2012.	31
Figura 5: Esquema representativo da atividade catalítica de um semicondutor. Adaptado de MILLS; LE HUNTE, (1997).	37
Figura 6: Estrutura do LiCoO_2 usada em baterias de íon-Li. Adaptado de DOEFF (2013).	40
Figura 7: (a) sol preparado a partir da solução lixiviada de citrato de cobalto e lítio e (b) material precursor em gel.	44
Figura 8: Difratoograma de Raios X do material ativo do cátodo da (a) bateria de notebook HP® e (b) bateria de celular Samsung®	49
Figura 9: Espectroscopia Raman dos cátodos de baterias de íon-Li exauridas	50
Figura 10: MEV do eletrodeposição com densidade de carga de (a) do substrato de níquel; (b) 250 Ccm^{-2} ; (c) 300 Ccm^{-2} ; (d) 350 Ccm^{-2} ; (e) microesfera da nucleação; e (f) fase hexagonal intermediária.	53
Figura 11: Espectro Raman do eletrodeposição de óxidos e hidróxidos de cobalto reciclados a partir da bateria de íon-Li HP.	54
Figura 12: (a) Voltametria cíclica do substrato de níquel e voltametrias cíclicas do material misto de cobalto reciclado a partir de baterias íon-Li HP com densidade de carga de (b) 250 Ccm^{-2} ; (c) 300 Ccm^{-2} ; e (d) 350 Ccm^{-2}	56
Figura 13: Espectro de infravermelho do precursor em gel de citrato de cobalto e lítio e dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.	58
Figura 14: Análise termogravimétrica (TG) e análise de calorimetria exploratória diferencial (CDE) do gel precursor.	59

Figura 15: Espectro Raman para os óxidos $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas.	60
Figura 16: Micrografias dos óxidos $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas calcinadas a (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 450 °C; e (d) 650 °C.	61
Figura 17: RX dos catalisadores $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung exauridas e calcinados a temperatura de (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 450 °C e (d) 650 °C.	62
Figura 18: Curva analítica do corante azul de metileno.	63
Figura 19: Atividade catalítica dos catalisadores (C250, C350, C450 e C650), do peróxido de hidrogênio e da radiação UV na degradação do corante azul de metileno.	65
Figura 20: Taxa de degradação do corante azul de metileno em relação ao pH da solução.	66
Figura 21: Taxa de degradação do corante azul de metileno em relação à quantidade de peróxido utilizado na catálise ao longo de 24 horas.	68
Figura 22: Taxa de degradação do corante azul de metileno em relação à quantidade de catalisador ao longo de 24 horas de fotocatalise.	70
Figura 23: Taxa de degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações de corante no decorrer de 24 horas de catálise.	71
Figura 24: Molécula do corante azul de metileno.	72
Figura 25: Absorbância do corante azul de metileno no espectro UV ao longo do tempo de catálise.	72
Figura 26: Mecanismo de desmetilação dos dímeros presentes na molécula do corante azul de metileno. Adaptado de RAUF et al., (2010).	73
Figura 27: taxa de degradação do corante azul de metileno em relação aos picos de absorbância em 613 e 664 nm no espectro UV no decorrer de 24 horas de catálise.	74
Figura 28: Gráfico da reação cinética de primeira ordem para a degradação do azul de metileno.	75
Figura 29: Difratoograma de raio-X do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias de íon-Li Samsung® exauridas.	76
Figura 30: Espectro Ramam o LiCoO_2 da bateria de íon-Li Samsung® exaurida e do LiCoO_2 reciclado a partir das baterias exauridas.	77

Figura 31: Micrografias de varredura eletrônica do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias de íon-Li Samsung® exauridas	77
Figura 32: Voltametria cíclica do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e Desvantagens da bateria de íons-Li	24
Tabela 2: Estudos de lixiviação de LiCoO_2 de baterias de íon-Li exaurida em ácidos orgânicos.	30
Tabela 3: Condições experimentais dos testes de fotocatalise do corante azul de metileno.....	46
Tabela 4: Quantidade de metais presente no material catódico da bateria de íon-Li HP® exaurida.	51
Tabela 5: Condições e eficiências da eletrodeposição de citrato de cobalto e lítio.....	52
Tabela 6: Capacitâncias dos eletrodepósitos óxidos e hidróxidos de cobalto reciclados a partir de baterias íon-Li HP®.....	57
Tabela 7: Taxa de degradação média do corante azul de metileno após 8 horas.	65
Tabela 8: Taxa de degradação média do corante azul de metileno em relação a quantidade de H_2O_2 na fotocatalise no decorrer de 8 horas.	69
Tabela 9: Taxa de degradação média do corante azul de metileno em relação à quantidade de catalisador usado na fotocatalise no decorrer de 10 horas.	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CED – Calorimetria exploratória diferencial

C250 – Catalisador calcinado a 250 °C

C350 - Catalisador calcinado a 350 °C

C450 - Catalisador calcinado a 450 °C

C650 - Catalisador calcinado a 650 °C

DNP – Departamento de Produção Mineral

LME - London Metal Exchange

Processo Oxidativo Avançado – POA

Sisnama – Sistema Nacional do Meio Ambiente

SVNV – Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

Suasa - Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária

TG - Termogravimetria

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 51

Equação 2 52

Equação 3 56

Equação 4 62

Equação 5 74

Sumário

1	Justificativas	20
2.	Introdução	21
2.1	Baterias de Lítio e de íon-Li	21
2.2	Reciclagem de baterias de íon-Li	25
2.3	A química verde no processo de reciclagem de baterias de íon-Li	28
2.4	Síntese eletroquímica de filmes de cobalto e sua aplicação em pseudocapacitores.....	32
2.5	Síntese química pelo método de sol-gel	33
2.6	Processos oxidativos avançados utilizados na remediação de corantes	34
2.7	Aplicação de LiCoO_2 em cátodos de baterias secundárias de íon-Li..	39
3	Objetivos	41
3.1	Objetivos Gerais.....	41
3.2	Objetivos específicos	42
4	Metodologia.....	43
4.1	Recuperação hidrometalúrgica do cobalto e lítio	43
4.1.1	Desmantelamento da bateria e separação do material catódico ..	43
4.1.2	Lixiviação e recuperação do cobalto no processo hidrometalúrgico	43
4.2	Síntese do Co(OH)_2 , Co_3O_4 e do LiCoO_2 reciclados a partir de baterias de íon-Li HP® e Samsung®	43
4.2.1	Eletrodeposição do Co(OH)_2 , Co_3O_4 e LiCoO_2 através de cronopotenciométrica	43
4.2.2	Síntese química do Co_3O_4 e LiCoO_2 através do método de sol-gel	44
4.2.3	Aplicação de óxidos e hidróxidos de cobalto reciclado a partir de baterias HP® em pseudocapacitores	45

4.2.4	Aplicação do $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclado a partir de baterias Samsung® exauridas em processos catalíticos de degradação de corantes	45
4.2.5	Medidas eletroquímicas do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias Samsung® exauridas	46
4.3	Caracterização dos materiais	48
4.4	Fluxograma da reciclagem do eletrodo positivo de baterias de íon-Li	47
5	Resultados e discussões	49
5.1	Caracterização dos cátodos das baterias íon-Li exauridas	49
5.2	Eletrodeposição, caracterização e aplicação do cobalto reciclado a partir de baterias íon-Li do notebook HP®	51
5.3	Caracterização e aplicação do $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclado a partir de baterias íon-Li do celular Samsung®	57
5.3.1	Caracterização dos catalisadores $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	57
5.3.2	Aplicação do $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclado a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas na degradação do corante Azul de Metileno	62
5.4	Caracterização e desempenho eletroquímico do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias íon-Li do celular Samsung®	75
5.4.1	Desempenho eletroquímico do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas	78
6	Conclusões	79
6.1	Lixiviação hidrometalúrgica do cobalto e lítio de baterias íon-Li exauridas utilizando ácido cítrico	79
6.2	Reciclagem eletroquímica do cobalto e lítio de baterias HP® exauridas	79
6.3	Reciclagem de catalisadores $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas	79
6.4	Reciclagem de LiCoO_2 a partir de baterias de íon-Li Samsung® exauridas	80
7	TRABALHOS FUTUROS	81

8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
---	----------------------------------	----

1 Justificativas

As baterias de íon-Li se tornaram a fonte de energia dominante entre dispositivos eletrônicos portáteis. O consumo mundial de baterias de íon-Li tem aumentado consideravelmente e, por consequência, há também um aumento na quantidade de baterias descartadas. Estas baterias possuem cobalto e lítio em seu cátodo. Estes metais, além de valiosos, causam danos ao meio ambiente. Deste modo, a recuperação do cobalto e do lítio se faz imprescindível para a diminuição do potencial poluidor de baterias de íon-Li descartadas. O processo de reciclagem gera também benefícios econômicos, uma vez que o cobalto e o lítio recuperados podem ser reutilizados para fabricação de diferentes materiais. Devido a crescente preocupação da sociedade moderna com o meio ambiente, não somente é necessário traçar uma rota de reciclagem para as baterias descartadas, como fazer essa reciclagem seguindo uma rota verde. Processos denominados “verdes” têm como princípio o desenvolvimento sustentável e a minimização de danos causados ao meio ambiente. Neste sentido, a recuperação hidrometalúrgica do cobalto e do lítio oferece vantagens, tais como: os menores consumo de energia e de liberação de gases tóxicos. Quando ácidos inorgânicos fortes são usados no processo hidrometalúrgico de recuperação do cobalto e lítio, 99% do cobalto e 100% do lítio são recuperados. Entretanto, gases tóxicos como SO_x , Cl_2 e NO_x são liberados para atmosfera durante o processo de lixiviação. O processo de lixiviação com ácidos fortes também gera efluentes ácidos remanescentes que necessitam tratamento químico. Os ácidos orgânicos podem ser usados no processo de lixiviação para evitar a poluição secundária causada por ácidos inorgânicos fortes. O ácido cítrico se mostra promissor para recuperação hidrometalúrgica do cobalto e do lítio, pois possui baixo custo e boa eficiência de lixiviação.

Neste trabalho, cátodos de baterias de íon-Li exauridas foram lixiviados com ácido cítrico no processo hidrometalúrgico para a recuperação do cobalto e lítio. A essência deste trabalho é traçar uma rota verde de reciclagem das baterias de íon-Li e dessa forma, minimizar a quantidade de gases tóxicos liberados no processo hidrometalúrgico. A partir da solução lixiviada, o cobalto e o lítio recuperados foram reutilizados na síntese de diferentes materiais.

2. Introdução

2.1 Baterias de Lítio e de íon-Li

O lítio é que tem alta voltagem (-3,04 V medidos em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio), alta equivalência eletroquímica e boa condutividade e por essas características, o uso de lítio dominou o desenvolvimento de baterias primárias de alto desempenho e de baterias secundárias desde a década de 90 (LINDEN; REDDY, 2001). A vantagem de usar lítio metálico foi inicialmente demonstrada em 1970 com uma bateria primária de lítio. A bateria de lítio rapidamente foi utilizada em relógios, calculadoras e dispositivos médicos devido a sua alta capacidade e variáveis taxas de descarga. Porém, as baterias de lítio metálico não atendiam grande parte do mercado, tinham alto custo, não eram recarregáveis, e ainda havia grande preocupação em relação à sua segurança. A partir da década de 70 pesquisas de sínteses de compostos inorgânicos de intercalação começaram a ser desenvolvidas. Estes compostos eram cruciais para o desenvolvimento de tecnologia das baterias recarregáveis de íon-Li. Em 1982 Goodenough propôs a utilização de óxidos de intercalação à base de lítio para a fabricação de baterias íon-Li. O óxido utilizado na bateria foi o LiCoO_2 (ARMAND; TARASCON, 2001). As baterias de íon-Li revolucionaram as indústrias de dispositivos eletrônicos portáteis e provocaram profundas mudanças na comunicação global. Elas se tornaram a fonte de energia dominante em eletrônicos portáteis e sem fio, como: celulares, tablets, notebooks, câmeras digital e iPads. As baterias de íon-Li podem ser utilizadas em veículos híbridos e para armazenamento de energia eólica e solar, além de suprir as necessidades do mercado de eletrônicos portáteis. A versatilidade de aplicações das baterias de íon-Li aquece um grande mercado global que está avaliado em 10 bilhões de dólares anuais e continua crescendo (BRUCE; SCROSATI; TARASCON, 2008; GOODENOUGH; PARK, 2012). A evolução de vendas de baterias de íon-Li ao longo dos anos em suas diferentes utilidades é mostrada na Figura 1.

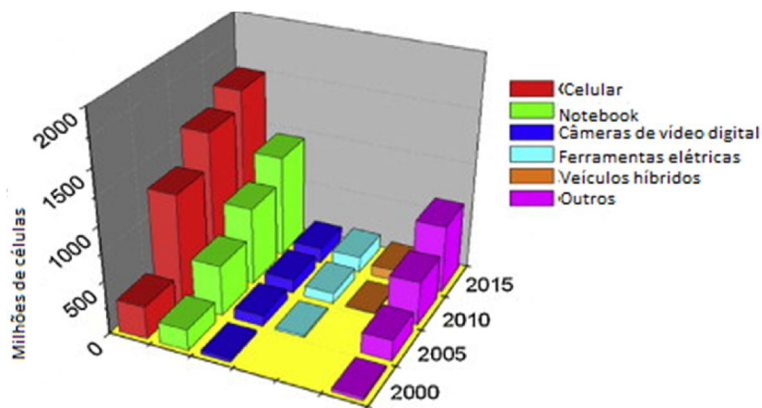


Figura 1: Evolução de vendas de células de baterias de íon-Li no mercado de dispositivos eletrônicos e veículos híbridos. Adaptado de SCROSATI; GARCHE, 2010.

A crescente utilização da bateria de íon-Li deve-se a sua alta densidade de energia quando comparada às demais baterias recarregáveis, como se pode observar na **Figura 2**:

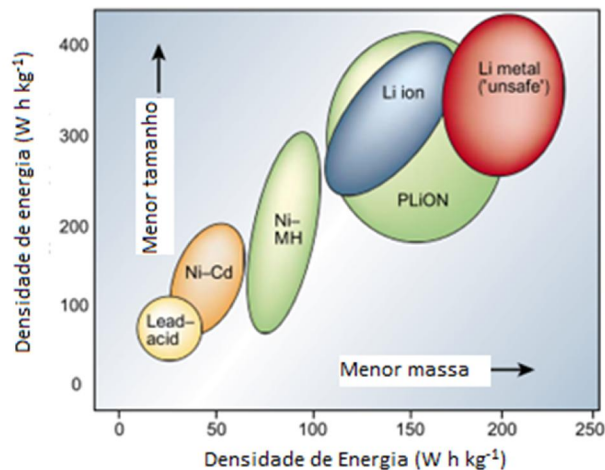


Figura 2: Comparação entre diferentes tipos de baterias em relação à densidade de energia gravimétrica e volumétrica. Adaptado de ARMAND, 2001.

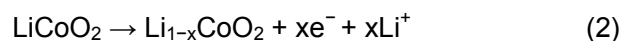
Nas baterias de íon-Li, o cátodo é composto por um óxido de intercalação LiMO_2 , onde M pode ser Co, Mn ou Ni. Este material é prensado numa folha de alumínio que funciona como coletor de corrente. Óxidos de intercalação mistos também são utilizados, como $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_4$ e $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. No ânodo, o lítio encontra-se intercalado na estrutura do grafite, formando o composto LiC_y ($0 < y < 6$). Uma folha de cobre funciona como coletor de corrente no ânodo.

As reações que ocorrem na bateria íon-Li são mostradas a seguir:

Processo de carga (ânodo):



Processo de carga (cátodo):



Após a etapa de carregamento, a bateria está pronta para o funcionamento. A descarga é um processo eletroquímico espontâneo, onde os elétrons e os íons Li^+ migram do ânodo para o cátodo, e o Li^+ intercala na estrutura do óxido de cobalto (BARBIERI, 2014; FERGUS, 2010). O esquema de funcionamento da descarga da bateria está representado na Figura 3:

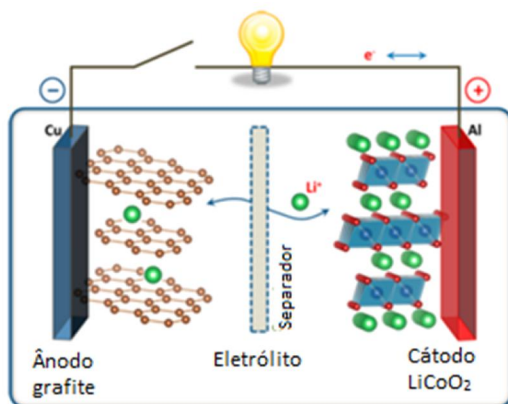


Figura 3: Esquema ilustrado do funcionamento de uma bateria íon-Li.

Adaptado de GOODENOUGH; PARK, 2012.

As maiores vantagens e desvantagens das baterias de íon-Li em relação às demais baterias estão resumidas na Tabela 1. A alta energia específica ($\sim 150 \text{ Whkg}^{-1}$) e densidade de energia ($\sim 400 \text{ WhL}^{-1}$) fazem as baterias de íon-Li atrativas para o comércio. Elas apresentam uma baixa taxa de auto-descarga (2 a 8% ao mês), tem um longo ciclo de vida (mais de 1000 ciclos) e operam em temperaturas amenas (carga de -20 a 60°C , e descarga de -40 a 65°C). Células simples podem operar em uma janela de potencial de $2,5 \text{ V}$ a $4,2 \text{ V}$, aproximadamente três vezes maior quando comparadas às baterias convencionais de NiCd e NiMH. A combinação destas qualidades com o baixo custo tem possibilitado a aplicação destas baterias em diferentes tecnologias. Dentre as desvantagens das baterias de íon-Li, podemos citar a diminuição da sua capacidade quando são atingidas temperaturas acima de 65°C (LINDEN; REDDY, 2001). As vantagens e desvantagens das baterias de íon-Li estão resumidas na Tabela 1:

Tabela 1: Vantagens e Desvantagens da bateria de íons-Li

Vantagens	Desvantagens
Célula selada; não requer manutenção.	Custo inicial moderado
Longo ciclo de vida	Degradação a temperaturas altas
Temperatura de operação amena	Necessidade de um circuito de proteção
Grande estabilidade em armazenamento	Perda de capacidade ou fuga térmica quando sobrecarregada
Baixa taxa de auto-descarga	Descarrega quando quebrada
Rápida capacidade de carga	Quando construídas em design cilíndrico oferecem menos densidade de energia que baterias de NiCd e NiMH.
Alta taxa e potência de descarga	
Alta eficiência coulumbiana e energética	
Alta energia específica e densidade de energia	
Não possui efeito memória	

2.2 Reciclagem de baterias de íon-Li

Desde sua primeira comercialização em 1990, a demanda por baterias de íon-Li tem crescido consideravelmente. O descarte dessas baterias gera uma grande quantidade de resíduos sólidos tóxicos no meio ambiente. Devido às novas legislações ambientais que regulamenta o descarte de baterias em diversos países, processos de reciclagem deste material estão sendo intensivamente estudados (ESPINOSA; MOURA; TENÓRIO, 2004).

O Brasil foi o primeiro país da América Latina a ter uma legislação que regulamentasse o descarte e tratamento de baterias. As legislações específicas foram implementadas na década de 90. Muitas das pilhas e baterias possuem metal pesado em sua composição e seu descarte inadequado provoca um impacto negativo sobre o meio ambiente. Em aterros sanitários, pilhas e baterias representam a maior fonte de contaminação de cádmio e mercúrio. Esses metais podem ser lixiviados durante o período de chuvas, e contaminar os lençóis freáticos. As pilhas e baterias possuem outras substâncias tóxicas, tais como: cloreto de amônia e hidróxido de potássio, que são geralmente usados como eletrólitos (ESPINOSA; TENÓRIO, 2005).

No Brasil, a regulamentação específica para tratamento de resíduos de pilhas e baterias é definida pela Lei 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, e sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. No capítulo I, no artigo 3º, nos incisos VII e XIV, considera-se:

“VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama), do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade

Agropecuária (Suasa), entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos;”

“XIV - reciclagem: processo de transformação dos resíduos sólidos que envolvem a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sisnama e, se couber, do SNVS e do Suasa;.”

Visando a redução de impactos ambientais, torna-se imprescindível a reciclagem de pilhas e baterias. A consequência da grande expansão do mercado de baterias de íon-Li é o aumento da sua participação no lixo tecnológico, visto que a vida útil desta bateria é em média de dois anos. Estima-se que a geração de resíduos de baterias usadas chegará a 5 toneladas/ano, com teores (em massa) de cobalto de 5 a 20% m/m e de 2 a 7% m/m de lítio (BUSNARDO; PAULINO; AFONSO, 2007).

As baterias podem ser recicladas por rotas minerais, pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. Estima-se que apenas 1% das baterias é reciclada no Brasil, ocasionando uma significativa perda de metais valiosos e gerando um grande impacto ambiental. As baterias de íon-Li geralmente possuem 5 - 20% de cobalto, 5 - 10% de níquel, 5 - 15% de manganês e 5 - 7% de lítio. Sendo assim, a recuperação desses metais, principalmente o cobalto e o lítio, é benéfica ambientalmente e economicamente (CHEN; ZHOU, 2014). Segundo a LME (London Metal Exchange), a cotação do cobalto em janeiro de 2015 foi de US\$ 22,50/kg (BARBIERI, 2014).

O cobalto tem diversas aplicações industriais, comerciais e militares. O uso deste metal para produção de cátodos de baterias recarregáveis de íon-Li representa 25% da demanda global. A fabricação de superligas, como as que são usadas em turbinas de avião, também representam grande parte do consumo de cobalto. Outras utilidades do cobalto incluem produção de carbetos e ferramentas para lapidação de diamante, controladores de corrosão, ligas resistentes, catalisadores, tintas e pigmentos, sensores magnéticos e

suplementos alimentares, como a vitamina B12 (JHA et al., 2013; SHEDD, 2013, 2014).

Apenas 17 países produzem cobalto, mas nem todos refinam. O Brasil minera, refina e utiliza o metal em diversas aplicações industriais. O excedente é exportado na forma metálica e no matte de níquel, tendo de importar óxidos e hidróxidos de cobalto. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 2010 o Brasil aumentou significativamente a importação dos óxidos e hidróxidos de cobalto de 556 t em 2009 para 2.401 t em 2010. Isso corresponde a um aumento de 6,5 para 15,4 milhões de dólares, de 2009 para 2010. Estes valores chamam a atenção para a ausência de indústria de óxidos e hidróxidos de cobalto no país, apesar de haver demanda (FONSECA, 2011).

A reciclagem de cobalto a partir de baterias íon-Li esgotadas, além de ser ambientalmente favorável, pode ser alternativa para suprir a necessidade da importação de óxidos e hidróxidos de cobalto no Brasil. O processo de reciclagem do cobalto pode seguir a rota pirometalúrgica, bio-hidrometalúrgica e hidrometalúrgica. O processo pirometalúrgico gera grande quantidade de gases tóxicos, tais como CO_2 e SO_2 , além de consumir muita energia. O processo bio-hidrometalúrgico é eficiente e tem baixo custo. Porém, o processo é de longa duração. O processo hidrometalúrgico consiste na lixiviação ácida dos metais presentes nas baterias. Uma vez em solução, os metais podem ser recuperados por precipitação química, alterando o pH ou extraindo com solventes orgânicos, ou podem ser recuperados por eletrólise. Este processo oferece vantagens como: baixo consumo de energia, menor emissão de gases tóxicos e recuperação dos metais com alta pureza (ESPINOSA; MOURA; TENÓRIO, 2004).

Estudos recentes mostram a aplicabilidade do processo de reciclagem de baterias de íon-Li para produção de óxidos e hidróxidos de cobalto. Partindo da recuperação hidrometalúrgica do cobalto a partir de baterias de íon-Li esgotadas. Barbieri et al. (2014a) propõem rotas eletroquímicas e de precipitação química para obtenção do $\beta\text{-Co(OH)}_2$ e Co_3O_4 . O material obtido mostrou-se promissor para utilização em pseudocapacitores. Outro estudo de Barbieri et al. (2014b) obteve a produção de Co(OH)_2 e Co_3O_4 a partir de

eletrodeposição catódica feita com uma solução de cobalto recuperado no processo hidrometalúrgico. Busnardo; Paulino; Afonso (2007) também propõem rotas para obtenção de Co(OH)_2 a partir de uma solução lixiviada de cobalto. Neste sentido, a recuperação hidrometalúrgica de cobalto a partir de baterias exauridas para a produção de Co(OH)_2 e Co_3O_4 e suas posteriores aplicações viabilizam a reciclagem de cobalto.

2.3 A química verde no processo de reciclagem de baterias de íon-Li

A preocupação global com questões ambientais é cada vez mais evidente. A química verde surge da necessidade de oferecer à sociedade um desenvolvimento sustentável, minimizando ao máximo os danos causados ao meio ambiente. Dentro da problemática industrial moderna vigente, dois principais problemas se destacam: grande volume de efluentes tóxicos produzidos em processos químicos e a grande emissão de gases tóxicos ao meio ambiente durante os processos de produção. A solução destes problemas está baseada em uma combinação de fatores, entre os quais se destacam os econômicos, científicos e os sociais. Assim, a adoção da química verde é uma das iniciativas para a prevenção e tratamento da poluição causada pela indústria moderna (PRADO, 2003).

Os 12 princípios da química verde são:

1. Prevenção;
2. Economia de átomos;
3. Sínteses de compostos com menor toxicidade;
4. Desenvolvimento de compostos seguros;
5. Diminuição de solventes e auxiliares;
6. Eficiência energética;
7. Uso de substâncias recicladas;
8. Redução de derivativos;
9. Catálise;
10. Desenvolvimento de compostos para degradação;
11. Análises em tempo real para prevenção da poluição;
12. Química segura para prevenção de acidentes.

A reciclagem de baterias por si só contempla o 7º princípio da química verde. O processo de reciclagem de baterias se baseia na recuperação dos materiais de interesse e na posterior reutilização desses materiais em novas cadeias de produção. Ao recuperar hidrometalurgicamente o cobalto e lítio, há um ganho energético comparado ao processo pirometalúrgico (ESPINOSA; MOURA; TENÓRIO, 2004). A recuperação hidrometalúrgica do cobalto e lítio contempla o 1º e o 6º princípio da química verde. Para a recuperação hidrometalúrgica utilizando ácido cítrico, a quantidade de gases tóxicos emitidos é minimizada (LI et al., 2010a) e o efluente ácido remanescente é menos tóxico do que as soluções lixiviadas com ácidos inorgânicos fortes (LI et al., 2013). A lixiviação com ácido cítrico está de acordo com o 1º e o 3º princípio da química verde.

No contexto da química verde, a lixiviação de baterias de íon-Li feita com ácidos orgânicos pode ser utilizada. Li et al. (2013) estudou o processo de lixiviação de LiCoO_2 em ácido cítrico, málico e aspártico. Uma análise ambiental do processo de recuperação do cobalto e lítio com ácido cítrico indicou que o processo consome menos energia e libera menos gases contribuintes para o efeito estufa do que sintetizar quimicamente o CoO a partir do minério bruto. A eficiência de lixiviação para o ácido cítrico foi de 90% para o cobalto e quase 100% para o lítio. Estudos recentes resumidos na **Tabela 2** mostram que é possível uma recuperação eficiente de cobalto utilizando ácidos orgânicos. São atingidas altas eficiências de lixiviação do cobalto e do lítio variando o tipo de ácido orgânico utilizado e parâmetros que interferem na eficiência da lixiviação, como: i) concentração do ácido; ii) temperatura da lixiviação; iii) relação sólido/ líquido; iv) quantidade de agente redutor; e v) tempo de lixiviação.

Tabela 2: Estudos de lixiviação de LiCoO_2 de baterias de íon-Li exaurida em ácidos orgânicos.

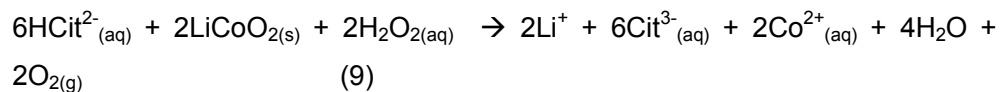
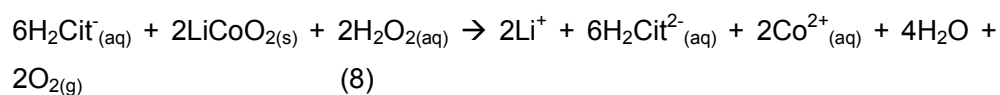
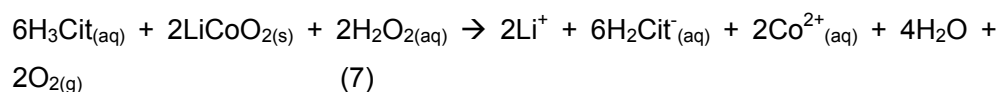
Referência	Temperatura e tempo	Concentração de redutor e relação S/L	Concentração do ácido (molL^{-1})	Eficiência de lixiviação
(LI et al., 2010b)	90 °C e 30 min	1%v/v de H_2O_2 e 20 g/L	Ácido cítrico 1,25	90% de Co e 100% de Li
(CHEN; ZHOU, 2014)	80 °C e 90 min	2% v/v de H_2O_2 e 30 g/L	Ácido cítrico 2,00	97% de Co e 99% de Li
(LI et al., 2014)	60°C e 5 horas	—————	Ácido cítrico 2,00	96% de Co e 100% de Li
(LI et al., 2010a)	90 °C e 40 min	2% v/v de H_2O_2 e 20 g/L	Ácido málico 1,50	90% de Co e 100% de Li
(NAYAKA et al., 2015)	80 °C e 3 horas	0,20 molL^{-1} de ácido ascórbico e 20 g/L	Ácido cítrico 0,1	80% de Co e 100% de Li

Dentre os ácidos orgânicos, o ácido cítrico se mostra um promissor agente lixiviador devido sua boa solubilidade em água, alta eficiência de lixiviação e baixo custo relativo. É um agente lixiviador verde, pois não emite gases tóxicos durante o processo hidrometalúrgico, e o ácido remanescente pode ser reciclado e reutilizado em outra lixiviação (CHEN; ZHOU, 2014; LI et al., 2010b).

Na molécula de ácido cítrico existem três carboxilas na molécula de ácido cítrico, então 1 mol de ácido pode fornecer 3H^+ em solução, como ilustrado na dissociação do ácido cítrico abaixo:



A lixiviação do LiCoO_2 usando ácido cítrico pode ser descrita nas equações 7, 8, e 9:



O processo de dissolução do cobalto em ácido cítrico gera as possíveis estruturas representadas na **Figura 4**:

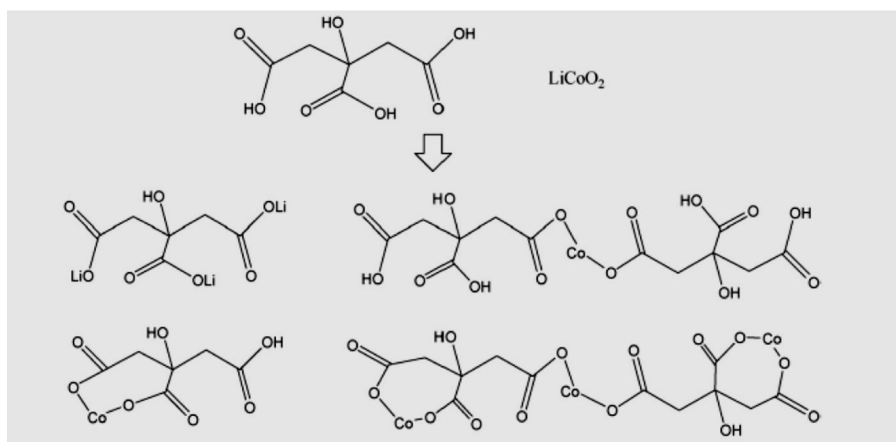


Figura 4: Estruturas do citrato de cobalto. WANG et al., 2012.

Neste trabalho, foi proposta uma rota verde de recuperação do cobalto e lítio presentes em baterias de íon-Li esgotadas usando ácido cítrico como agente lixiviador. A partir da solução lixiviada foram sintetizados óxidos de cobalto e lítio em diferentes metodologias de reciclagem. Os materiais reciclados de cobalto e lítio foram aplicados em pseudocapacitores, cátodos de bateria de íon-Li e como catalisadores no processo fotocatalítico de degradação do corante azul de metileno. Para o caso de catalisadores reciclados e aplicados na remediação de efluentes, este processo de reciclagem verde contempla o 1º, 6º, 7º, 9º e o 10º princípio da química verde. Portanto, a reciclagem verde de baterias de íon-Li é essencial para o desenvolvimento sustentável e minimização da poluição causada por baterias de íon-Li esgotadas.

2.4 Síntese eletroquímica de filmes de cobalto e sua aplicação em pseudocapacitores

A eletrodeposição catódica tem se mostrado uma técnica atrativa para a preparação de compostos de cobalto. Além de ser uma técnica limpa e ter um baixo custo, existe um controle sobre a estrutura e as propriedades morfológicas dos depósitos, através monitoração de parâmetros, como: potencial e densidade da corrente aplicada; concentração do banho; pH e temperatura (BARMÍ et al., 2012).

Considerando as vantagens e custo-benefício da eletrodeposição, seria de grande interesse fazer com que o cobalto recuperado hidrometalurgicamente a partir de baterias de íon-Li fosse eletrodepositado em uma superfície de um eletrodo e aplicado como capacitores eletroquímicos. Capacitores eletroquímicos, também conhecidos como pseudocapacitores ou supercapacitores, têm chamado atenção por apresentar alta capacitância específica e grande densidade de energia quando comparados aos capacitores tradicionais de duplas camadas. Isso ocorre devido a reações faradaicas envolvidas no processo de carga e descarga do pseudocapacitor. Dependendo do material e do tipo de reação redox envolvida no processo, os capacitores eletroquímicos podem ser diferenciados em dois tipos: os que usam óxidos/

hidróxidos metálicos, e os que usam polímeros condutores. Íons de metais de transição com valências múltiplas e ligações fortes devem ser usados na fabricação de óxidos e hidróxidos empregados em pseudocapacitores. Sendo assim, óxidos ou hidróxidos de cobalto se mostram promissores para aplicação em capacitores eletroquímicos (ASANO et al., 2011; GARCIA; LINS; MATENCIO, 2013; GARCIA et al., 2012).

Casella; Gatta (2002) propôs duas rotas eletroquímicas para a deposição de óxidos de cobalto em soluções de citratos alcalinas utilizando o carbono vítreo como substrato. Filmes de hidróxido de cobalto foram depositados anodicamente por voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV/s e aplicando potenciais entre 0,4 – 1,1 V (SCE); e por condições potencioestáticas aplicando potencias entre 0,4 – 0,6 V. Com o método, conseguiu sintetizar Co(OH)_2 , Co_2O_3 e CoOOH .

Neste sentido, seria viável recuperar hidrometalurgicamente o cobalto das baterias de íon-Li utilizando ácido cítrico como agente lixiviador. A recuperação de cobalto com ácido cítrico, além de atender apelos ambientais, também apresenta rotas para a aplicação do cobalto na síntese de diferentes materiais.

2.5 Síntese química pelo método de sol-gel

O processo de sol-gel é conhecido pelos químicos a mais de 100 anos, mas só foi aplicado em escala industrial pela primeira vez em 1939, para deposição de camadas de óxidos metálicos sobre vidros (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). O método de sol-gel é uma rota sintética que apresenta boa mistura e uniformidade dos materiais, resultando em uma distribuição muito homogênea dos componentes (CIVIDANES et al., 2010).

O termo sol é usado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um fluido, enquanto o gel pode ser compreendido como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeia polimérica. (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). O objetivo da polimerização é distribuir cátions por toda a cadeia polimérica. Ao ser tratado termicamente a altas temperaturas, a matéria orgânica presente no sol-gel é liberada e ocorre a formação

ordenada de sólidos cristalinos. Dessa forma, é possível sintetizar materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina (MOURÃO et al., 2009). As reações envolvidas no método sol-gel são: i) hidrólise do precursor levando a formação de M-OH; e ii) condensações que podem se processar por oxidação ou oxolação. A primeira etapa do processo é a formação do sol. A transição sol-gel é um processo em que as partículas dispersas em uma suspensão coloidal se organizam em uma estrutura com ligações entre as partículas e/ou entre espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Vários fatores interferem no processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes. O controle do tamanho de partículas, morfologia e aglomeração pode ser feito variando esses parâmetros. Uma desvantagem deste método é o fato de que o aquecimento necessário para liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar o crescimento das partículas, contudo este parâmetro pode ser controlado pela relação metal:orgânicos (MOURÃO et al., 2009). Atualmente, o método sol-gel tem sido extremamente usado síntese de catalisadores sólidos, com o objetivo de obtenção dos materiais meso e nanoestruturados. Estes materiais testados em tratamentos fotocatalíticos de efluentes possuem alta eficiência de catálise (PRADO, 2003).

2.6 Processos oxidativos avançados utilizados na remediação de corantes

Muitas atividades industriais geram efluentes que contém concentrações consideráveis de poluentes orgânicos. Quando estes efluentes são descartados em corpos de água sem tratamento prévio podem destruir o equilíbrio ecológico do meio ambiente. Estes efluentes possuem moléculas carcinogênicas e com propriedades mutagênicas que afetam os organismos aquáticos, desestruturam a cadeia alimentar e, conseqüentemente, causam danos socioeconômicos para população local. Indústrias que utilizam corantes representam atividades industriais que podem trazer este tipo de risco

ambiental e social. Cerca de 1 a 20% v/v do corante utilizado nas indústrias têxteis são descartados como efluentes coloridos, uma considerável fonte poluidora visual e eutrofizadora do meio aquático. Além do fato de que a degradação dos corantes pode originar subprodutos tóxicos decorrentes de reações que ocorrem no meio aquoso (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; RAUF et al., 2010).

Com a crescente conscientização ambiental da população e a criação de leis ambientais cada vez mais rígidas, há uma grande necessidade de desenvolvimento de métodos eficazes de tratamento de efluentes. Entre os processos de tratamento mais comuns utilizados na indústria estão: a incineração, o tratamento biológico, descontaminação por transferência de fases e os processos oxidativos avançados (POAs). A incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e redução dos contaminantes. Porém, a incineração, além de ter alto custo, gera gases altamente poluentes e o tratamento biológico é de longa duração. Descontaminação por transferência de fase, como o uso de carvão ativado, transfere o poluente de fase, mas não destroem completamente as moléculas tóxicas. Isso causa uma poluição secundária, visto que o resíduo sólido gerado na adsorção deve ser tratado. O uso de POAs se mostra interessante do ponto de vista ambiental e econômico, além de serem mais sustentáveis em longo prazo (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Os POAs são baseados na geração de radicais altamente oxidantes, como radicais hidroxilas $\text{OH}\cdot$. Devido ao seu alto poder oxidante ($E^0=2,8 \text{ V}$), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos orgânicos, ocasionando sua total decomposição para CO_2 e água. As catálises podem ser homogêneas ou heterogêneas, assistidas ou não por radiação ultravioleta (UV).

A fotocatalise heterogênea começou a se desenvolver na década de 70, quando pesquisas em células foto-eletróquímicas foram desenvolvidas para diminuir custos da produção de combustíveis. A utilização da fotocatalise para descontaminação de poluentes orgânicos foi demonstrada primeiramente por

Pruden e Ollis, em 1983. Neste trabalho, clorofórmio foi mineralizado a íons inorgânicos durante degradação em suspensão de TiO_2 assistida com radiação UV. Desde então, a fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente estudada (BRITO; SILVA, 2012; FOX; DULAY, 1993; MILLS; LE HUNTE, 1997; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Para fotocatalises heterogêneas podem ser usados catalisadores metálicos ou óxidos metálicos semicondutores. Os catalisadores metálicos possuem maior atividade catalítica. Porém, são caros e precisam passar pelo processo de sinterização a elevadas temperaturas. A sinterização leva a desativação dos catalisadores. Mesmo que óxidos metálicos não sejam tão ativos cataliticamente quanto os metálicos, eles têm atraído muita atenção pela facilidade de preparação da catálise, boa estabilidade termal e baixos preços. As reações presentes na fotocatalise heterogênea podem ser classificadas como aquelas em que estão presentes: oxidações e clivagens oxidativas, reduções, isomerizações geométricas e de valência, substituições, condensações e polimerizações (FOX; DULAY, 1993; MA, 2014; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Os óxidos metálicos semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de mais baixa energia que é a banda de valência (BV) e a região mais energética que é a banda de condução (BC). Na BV, os elétrons não estão livres para se moverem na rede do cristal. Na BC os elétrons estão livres para se moverem através do cristal, promovendo condutividade elétrica parecida com a dos metais. Entre as bandas de valência e de condução, existe uma região chamada “band gap”. A energia do band gap é a energia necessária para promover o elétron da BV para BC. Uma fotoexcitação com energia da luz UV maior que o band gap promove o elétron da BV para a BC. Ao ser promovido, o elétron deixa uma lacuna (h^+) na BV e elétrons (e^-) na BC. Com isso cria-se sítios oxidantes e redutores na superfície do catalisador capazes de catalisar reações químicas (BRITO; SILVA, 2012; DAVIS; HUANG, 1990; FOX; DULAY, 1993).

Os elétrons foto-gerados na BC reagem com o oxigênio molecular adsorvido no catalisador formando o radical aniônico e superóxido O_2^- . Estes radicais são

altamente oxidantes e podem reduzir matéria orgânica. As lacunas h^+ foto-geradas na BV podem oxidar diretamente as moléculas orgânicas ou o peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxilas (OH^\cdot) em solução. Os radicais hidroxilas oxidam moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do catalisador. A Figura 5 mostra o esquema de funcionamento da catálise de um semiconductor:

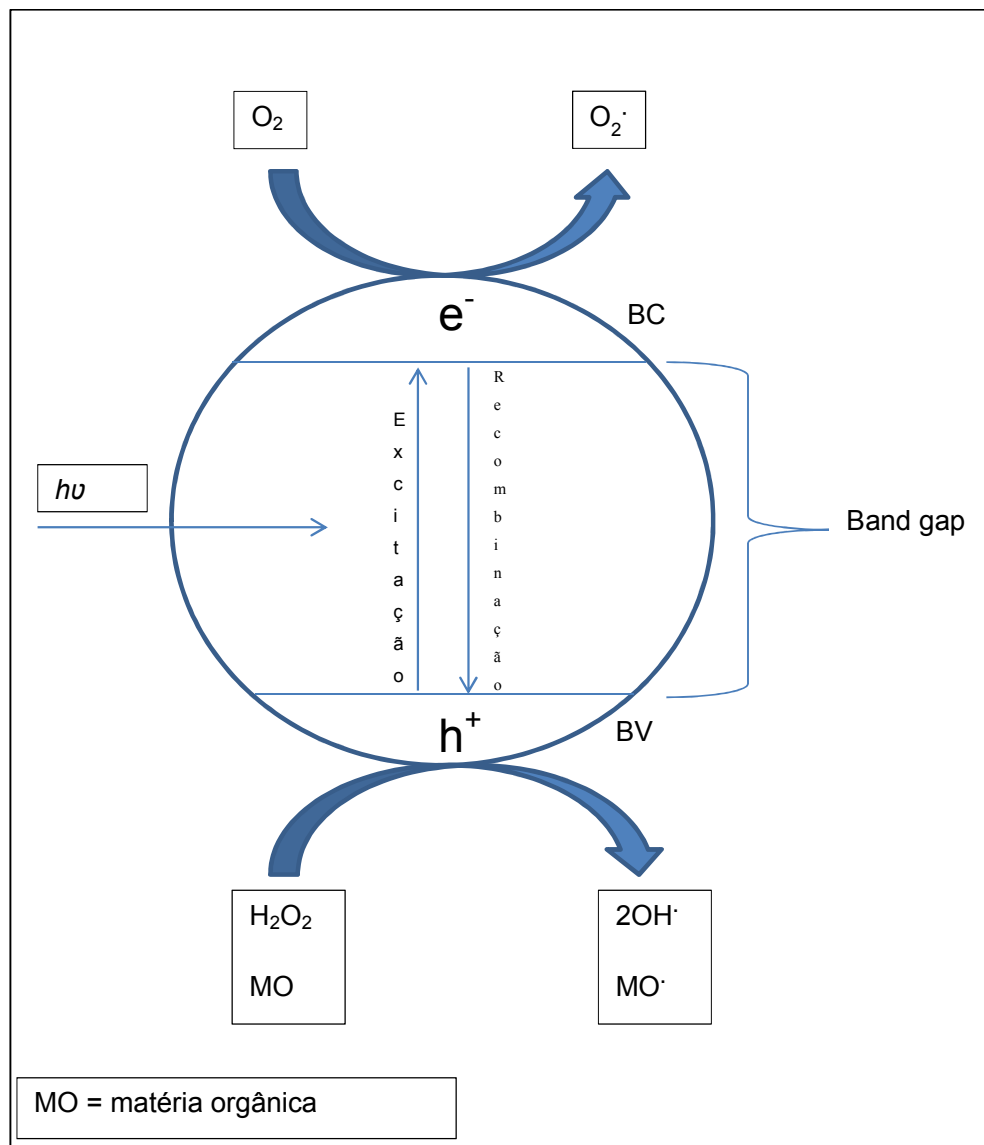


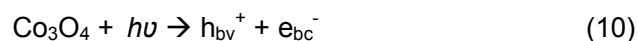
Figura 5: Esquema representativo da atividade catalítica de um semiconductor. Adaptado de MILLS; LE HUNTE, (1997).

Existem algumas aplicações do semicondutor Co_3O_4 como catalisador. Eles podem ser usados em oxidação de CO a baixas temperaturas, decomposição de N_2O , reforma a vapor de etanol, oxidação total de hidrocarbonetos leves, processos industriais importantes que usam reações de hidrogenação e oxidação e catálise heterogênea em geral (LIU et al., 2009; MA, 2014).

Existem três tipos de óxidos de cobalto: Co_3O_4 com estrutura do tipo de espinélio, CoO com estrutura de sal gema, e o Co_2O_3 , com estrutura hexagonal. Entre estas possíveis estruturas, o Co_3O_4 é o mais usado na catálise para tratamento de efluentes devido a sua estrutura do tipo de espinélio. Este composto possui cátions Co^{3+} localizado nos sítios octaédricos e cátions Co^{2+} nos sítios tetraédricos. A atividade catalítica do Co_3O_4 é influenciada por parâmetros como: métodos de preparação, morfologia do cristal e possíveis impurezas na superfície do material (MA, 2014).

Uma série de reações e mecanismos leva formação de radicais livres e da degradação da matéria orgânica (HOUAS, 2001). Alguns dos processos são:

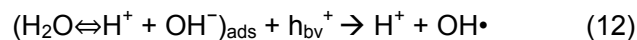
I. Absorção de fótons pelo Co_3O_4 :



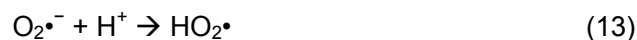
II. Redução do oxigênio adsorvido na superfície do catalisador:



III. Neutralização dos grupos OH^- pelas lacunas h_{bv}^+ fotogeradas:



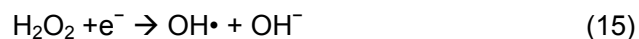
IV. Neutralização do $\text{O}_2^{\bullet-}$ por prótons:



V. Formação de H_2O_2 e O_2 :



VI. Decomposição da H_2O_2 :



VII. Oxidação da matéria orgânica via sucessivos ataques dos radicais OH^\bullet :



VIII. Oxidação direta pelas lacunas

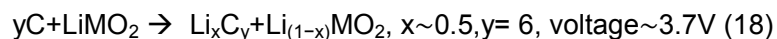


Estudos recentes mostram boa aplicabilidade catalítica para o óxido de cobalto Co_3O_4 . Poluentes orgânicos podem ser degradados por óxidos de cobalto, como demonstrou LIU et al. (2009). Seu trabalho mostrou que óxidos cristalinos preparados através de um material precursor de citrato de cobalto tem excepcional atividade catalítica para a oxidação de hidrocarbonetos leves. Estudos cinéticos mostram que o Co_3O_4 com estrutura de espinélio estão entre as estruturas que melhor removem hidrocarbonetos. WARANG et al. (2013) testou a atividade catalítica do Co_3O_4 sintetizado a partir de diversos métodos na degradação do corante azul de metileno e obteve boa eficiência de degradação.

Neste trabalho, os óxidos de cobalto reciclados foram utilizados como catalisadores na fotodegradação do corante azul de metileno.

2.7 Aplicação de LiCoO_2 em cátodos de baterias secundárias de íon-Li

Na maioria das baterias de íon-Li convencionais, o cátodo é formado por um óxido de metálico de lítio LiMO_2 , onde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$. As reações que ocorrem na bateria envolvem intercalação e desintercalação reversíveis dos Li^+ no cátodo e no ânodo da bateria (SCROSATI; GARCHE, 2010). O processo de carga da bateria é descrito na Equação 18:



O material LiCoO_2 foi o primeiro óxido de intercalação a ser comercializado como material catódico para baterias de íon-Li e ainda hoje é o mais usado. Sua utilização em larga escala é devido à facilidade de preparação do material

e seu desempenho eletroquímico (PREDOANA; JITIANU, 2015). É geralmente preparado no estado litiado (descarregado). Os íons Li ocupam sítios octaédricos do óxido de cobalto em camadas alternadas, como representado na Figura 6:

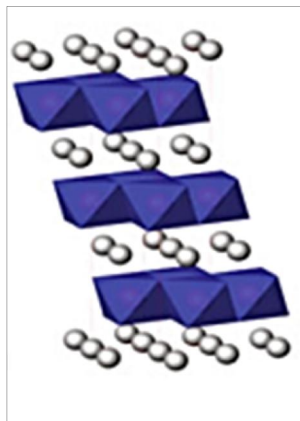


Figura 6: Estrutura do LiCoO_2 usada em baterias de íon-Li. Adaptado de DOEFF (2013).

A desintercalação do lítio é reversível quando a composição do óxido varia de $1 \geq x \geq 0,5$ para Li_xCoO_2 , apresentando uma capacidade específica de 140 mAhg^{-1} abaixo de $4,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$. A extração de Li para um valor de $x < 0,5$ resulta inicialmente em capacidade mais altas, porém aumenta as perdas de capacidade nas sucessivas ciclagens. Este fato é atribuído: i) às reações secundárias envolvendo a superfície das partículas, que aumentam a impedância das células e ii) à instabilidade estrutural associada com mudanças de fases do material para valores muito baixos de x ($x < 0,5$) em Li_xCoO_2 (DOEFF, 2013).

As estruturas do óxido de cobalto podem ser obtidas em baixas temperaturas (LT- LiCoO_2) e altas temperaturas (HT- LiCoO_2). O óxido LT- LiCoO_2 apresenta estrutura do tipo de espinélio enquanto o HT- LiCoO_2 apresenta uma cela unitária hexagonal e estrutura em camadas onde se alternam o lítio e o cobalto. O LT- LiCoO_2 apresenta uma cela unitária cúbica caracterizada por uma desordem parcial entre os íons Li^+ e Co^{3+} (JEONG; WON; SHIM, 1998; MENDOZA et al., 2004). Óxidos LT- LiCoO_2 possuem potenciais de descarga

aproximadamente 0,5 V menores que o HT-LiCoO₂, o que revela propriedades oxidativas mais fracas quando comparado com HT-LiCoO₂. Devido ao melhor desempenho eletroquímico, a estrutura HT-LiCoO₂ é mais utilizada como material catódico de baterias de íon-Li (BUENO et al., 2008).

Inicialmente o LiCoO₂ era preparado em usando métodos cerâmicos que envolviam reações de estado sólido a altas temperaturas (900 °C ou maiores). Para evitar altas temperaturas, processos de baixas temperaturas começaram a ser desenvolvidos. Entre os métodos mais comuns para a preparação do LiCoO₂ pode-se destacar os métodos de precipitação química, sol-gel e hidrotermais. O processo sol-gel aquoso na presença de ácido cítrico como agente quelante tem vantagens sobre os demais métodos pela formação uma mistura homogênea dos componentes em escala atômica e de filmes e fibras a partir do gel. PREDOANA; JITIANU (2015) e GU; CHEN; JIAO (2005) sintetizaram fibras de LiCoO₂ através de um método sol-gel usando ácido cítrico como agente quelante. As fibras apresentaram altas capacidades de carga e descarga nos primeiros ciclos. STOYANOVA; GOROVA (1997) obtiveram camadas ultrafinas de LiCoO₂ utilizando ácido cítrico para formar um material precursor de citratos. LEE; RHEE (2002) propôs uma rota de reciclagem de LiCoO₂ de baterias exauridas usando um processo hidrometalúrgico com ácido inorgânico forte para reciclagem do material. Para a síntese do LiCoO₂, ácido cítrico foi adicionado como agente quelante e a síntese feita utilizando um método de sol-gel.

Neste trabalho, foi feita síntese do LiCoO₂ pelo método de sol-gel e as suas propriedades eletroquímicas testadas por voltametria cíclica.

3 Objetivos

3.1 Objetivos Gerais

O projeto de pesquisa visa estudar e desenvolver metodologias para a reciclagem do cobalto e lítio presentes nas baterias de íon-Li exauridas de

telefones celulares e de notebooks. A recuperação do cobalto e lítio presentes nas baterias é feita em um processo hidrometalúrgico verde, que utiliza ácido cítrico como agente lixiviador. Óxidos de cobalto são obtidos a partir da solução lixiviada e suas propriedades catalíticas e eletroquímicas testadas.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição das baterias exauridas de íon-Li por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica (MEV), espectroscopia Raman e espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES);
- Fazer um estudo bibliográfico da lixiviação dos eletrodos das baterias de íon-Li com ácido cítrico;
- Recuperar o cobalto e o lítio de baterias exauridas, utilizando o ácido cítrico, e aplicar a solução destes metais recuperados para síntese de Co_3O_4 e óxidos de cobalto litiado;
- Desenvolver uma rota de reciclagem de Co via eletrodeposição e síntese química (SQ);
- Verificar a eficiência eletroquímica dos óxidos de cobalto reciclados como capacitores;
- Analisar a eficiência dos óxidos de cobalto reciclados como fotocatalisadores para degradação de corantes;
- Estudar as propriedades eletroquímicas do óxido de cobalto litiado reciclado para a sua utilização como material catódico de baterias íon-Li;
- Analisar o material sintetizado por espectroscopia Raman, difração de raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinar a composição química do material e sua estrutura morfológica.

4 Metodologia

4.1 Recuperação hidrometalúrgica do cobalto e lítio

4.1.1 Desmantelamento da bateria e separação do material catódico

O material catódico foi retirado de uma bateria de notebook HP®, 7,2 V, série HSTN-UB41, número 437403-541 e de uma bateria de celular Samsung®, 3,7 V, modelo E600BE. As baterias eram inicialmente descarregadas e, em seguida, desmanteladas manualmente. Retirou-se o LiCoO_2 dos cátodos e secou-se o material na estufa a 120°C por 24 horas para eliminar os compostos orgânicos voláteis. Após a secagem, o material catódico da bateria exaurida foi lavado com água destilada a 40°C, seco e estocado.

4.1.2 Lixiviação e recuperação do cobalto no processo hidrometalúrgico

Para recuperar o cobalto presente nos cátodos de baterias íon-Li utilizou-se o processo hidrometalúrgico. O material catódico foi lixiviado em ácido cítrico 2 mol L^{-1} em uma proporção de 2 % m/V. Para o preparo da solução lixiviada, pesou-se 2,0000 g de material catódico e dissolveu-se esse material em 100 mL de ácido cítrico 2 mol L^{-1} . Adicionou-se H_2O_2 , 30% v/v, na proporção de 3% v/v da solução. A solução foi colocada em agitação constante por 2 horas a 80°C e, em seguida, filtrada e estocada.

4.2 Síntese do Co(OH)_2 , Co_3O_4 e do LiCoO_2 reciclados a partir de baterias de íon-Li HP® e Samsung®

4.2.1 Eletrodeposição do Co(OH)_2 , Co_3O_4 e LiCoO_2 através de cronopotenciometria

A eletrodeposição foi feita através da técnica cronopotenciométrica e com auxílio de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N e o programa de interface NOVA, à temperatura ambiente e sem agitação. A cela eletroquímica era montada com um eletrodo de referência de Ag/AgCl 3,0 mol L^{-1} , um contra

eletrodo de platina de $1,00 \text{ cm}^2$ de área geométrica, e um eletrodo de trabalho de níquel de $0,50 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Após serem eletrodepositados, os filmes formados eram secos ao ar por 24 horas para posteriores análises. A eletrodeposição fora feita utilizando densidade de corrente de $-0,45 \text{ Acm}^{-2}$ e variando as densidades de cargas em -100 Ccm , -250 Ccm , -300 Ccm e -350 Ccm^{-2} . O banho era preparado utilizando Na_2SO_4 , $0,5 \text{ molL}^{-1}$ como eletrólito suporte na razão de 3:1 v/v da solução lixiviada. O pH do banho foi ajustado para 12,5 com adição de KOH sólido 85% de pureza.

4.2.2 Síntese química do Co_3O_4 e LiCoO_2 através do método de sol-gel

Uma alíquota de 50,0 mL de solução lixiviada de cobalto foi aquecida sob agitação constante a 85°C até formar um gel cor de rosa. Este gel fora colocado na estufa a 120°C por 24 horas para formar o material precursor. O material precursor era calcinado à temperatura de 250°C (C250), 350°C (C350), 450°C (C450) e 650°C (C650) para formar o óxido de cobalto e à temperatura de 850°C (C850) para formar o LiCoO_2 . O sol e o gel são mostrados na Figura 7:

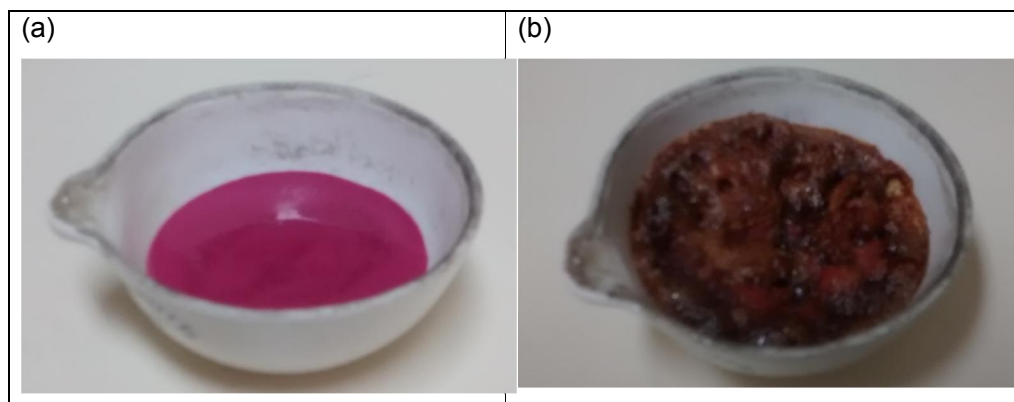


Figura 7: (a) sol preparado a partir da solução lixiviada de citrato de cobalto e lítio e (b) material precursor em gel.

4.2.3 Aplicação de óxidos e hidróxidos de cobalto reciclado a partir de baterias HP® em pseudocapacitores

As voltametrias cíclicas do Co(OH)_2 eletrodepositado eram realizadas em uma cela eletroquímica composta por um eletrodo de referência de Hg/ HgO , um contra eletrodo de platina com área de $1,00 \text{ cm}^2$ em uma solução de KOH 1 mol L^{-1} à temperatura ambiente. As ciclagens eram feitas em uma janela de potencial de $-0,80 \text{ V}$ até $0,50 \text{ V}$. Calculavam-se as capacitâncias e as eficiências de carga através da carga e descarga das ciclagens.

4.2.4 Aplicação do $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclado a partir de baterias Samsung® exauridas em processos catalíticos de degradação de corantes

O corante azul de metileno foi utilizado para as análises de degradação fotocatalítica. As soluções aquosas do corante azul de metileno eram preparadas na concentração de 3 mg L^{-1} . Retirou-se 50 mL das soluções do corante para as catálises. A eficiência das catálises fora acompanhada em um espectrofotômetro UV-Visível, modelo DR5000 da HACH. O pH era corrigido com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, conforme fôsse necessário. A curva analítica foi feita com soluções aquosas do corante nas concentrações de 1, 2, 4, 6 e 10 mg L^{-1} . A degradação era monitorada nos comprimentos de onda de 664 nm e 613 nm .

A otimização das condições ideais para catálise fora feita variando-se parâmetros como: pH, concentração do corante, quantidade de catalisador e volume de peróxido de hidrogênio. As condições experimentais na qual foram feitas as investigações das influências do pH, concentração do corante, quantidade de catalisador e volume de peróxido de hidrogênio estão colocadas na

Tabela 3. O catalisador C650 foi escolhido para ser utilizado na otimização dos parâmetros de catálise.

Tabela 3: Condições experimentais dos testes de fotocatalise do corante azul de metileno

Parâmetro investigado	pH	Concentração do corante (mgL ⁻¹)	Quantidade de catalisador (mg)	H ₂ O ₂ v/v 30% (mL)
pH	3, 6 e 9	3	3	3
Concentração do corante	3	1, 2 e 3	3	3
Quantidade de catalisador	3	3	1, 3 e 6	3
H ₂ O ₂ v/v 30%	3	3	3	1, 3 e 6

Para os testes catalíticos dos catalisadores sintetizados a partir de baterias íon-Li exauridas, foram escolhidas as condições otimizadas de 3 mg de catalisador em uma solução de corante de 1mgL⁻¹ em pH 3, com adição de 3 mL de H₂O₂. Os catalisadores testados nas condições otimizadas foram C250, C350, C450 e C650.

4.2.5 Medidas eletroquímicas do LiCoO₂ reciclado a partir de baterias Samsung® exauridas

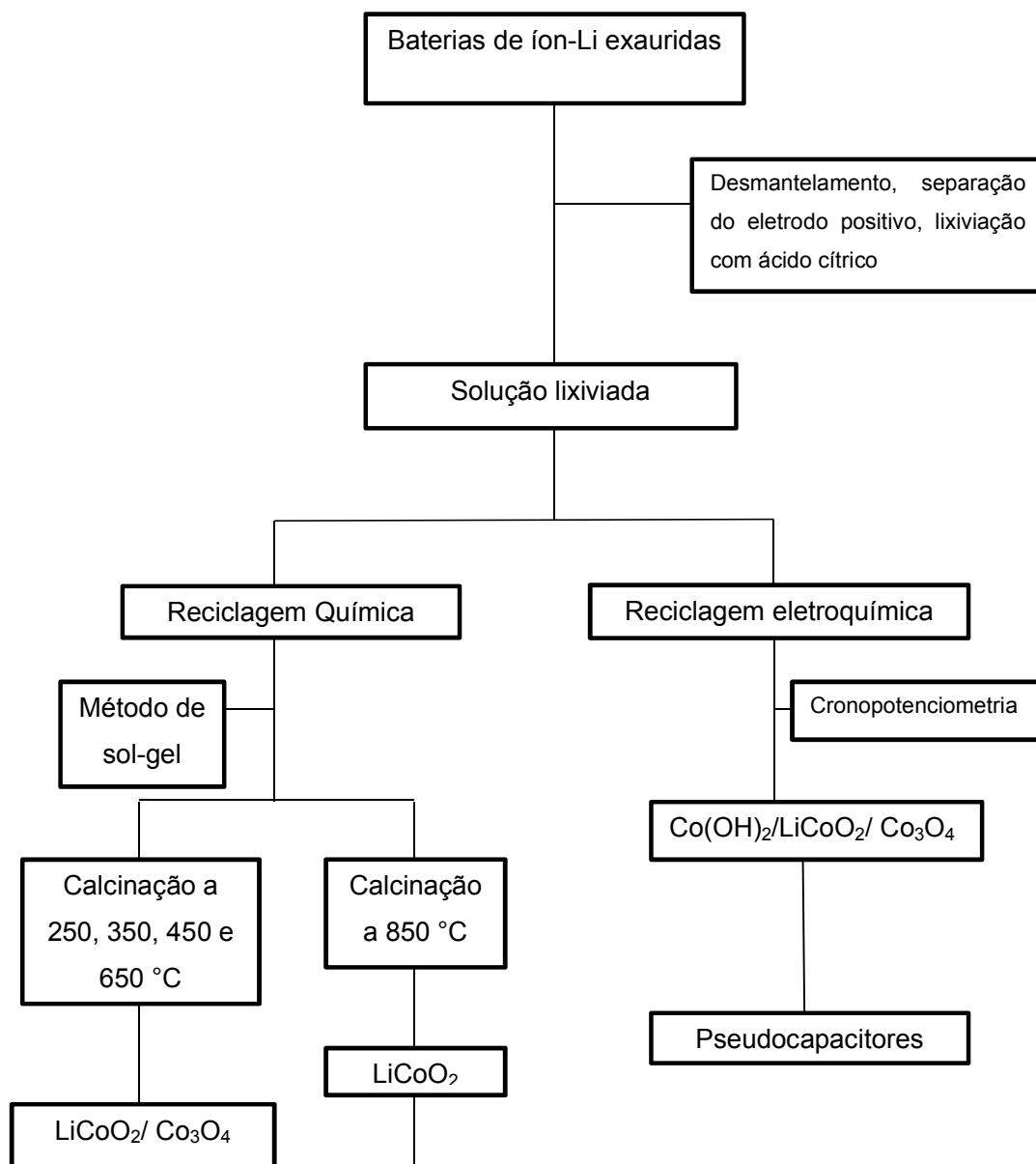
As medidas eletroquímicas eram feitas usando um eletrodo de trabalho preparado com o LiCoO₂ reciclado, negro de fumo e fluoreto de polivinilideno (PVDF) na proporção de 85:10:5 m/m/m. O LiCoO₂, o negro de fumo e o PVDF eram dispersados em uma solução de ciclopentanona até formar uma pasta. Esta pasta era espalhada sobre um substrato de platina (0,5 cm²) através de gotejamento com auxílio de uma seringa. Os eletrodos preparados eram aquecidos a 120 °C por 20 minutos e depois levados a estufa a 60 °C por 24 horas.

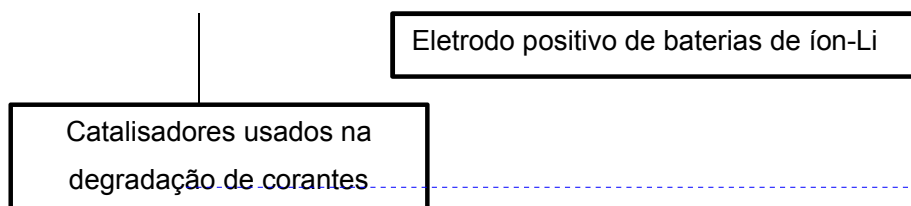
A cela eletroquímica fora constituída pelo eletrodo de trabalho e dois eletrodos de lítio metálico usados como eletrodo de referência e contra eletrodo. Montou-se a célula dentro de uma caixa seca em atmosfera inerte. O eletrólito utilizado era uma solução de 1 molL^{-1} de LiClO_4 em carbonato de etileno/ carbonato de dimetileno na razão volumétrica de 1:1.

O fluxograma do processo hidrometalurgico está representado na Figura 8

4.3 Fluxograma da reciclagem do eletrodo positivo de baterias de íon-Li

[w1] Comentário: Não tem esse item





[w2] Comentário: Figura 8
Falta a legenda da Figura 8

4.4 Caracterização dos materiais

[w3] Comentário: A numeração dos itens e das figuras tem que serem revistos

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no equipamento Shimadzu® XRD-600, modelo 20013 com radiação $\text{CuK}\alpha(\lambda=1,5418 \text{ \AA})$ e no equipamentos BRUKER®, modelo D2 Phaser com radiação $\text{CuK}\alpha(\lambda=1,5406 \text{ \AA})$ e velocidade de 2°min^{-1} .

As micrografias eram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6610LV®.

Determinou-se a composição dos eletrodepósitos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ e do $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ sintetizado pelo método de sol-gel por espectroscopia Raman com módulo AFM Alpha 300 Witec.

A solução lixiviada foi analisada quantitativamente por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

5 Resultados e discussões

5.1 Caracterização dos cátodos das baterias íon-Li exauridas

O difratograma típico do material ativo do cátodo das baterias exauridas de íon-Li é exibido na **Erro! Fonte de referência não encontrada. Figura 8.** Comparando os picos apresentados no difratograma com o banco de dados programa Crystallographica Search Match observa-se a presença de LiCoO_2 nas baterias de notebook HP® e de celular Samsung®. Isto comprova que o óxido LiCoO_2 é o material mais usado na fabricação de baterias de íon-Li.

[w4] Comentário: Verificar a fonte de erro

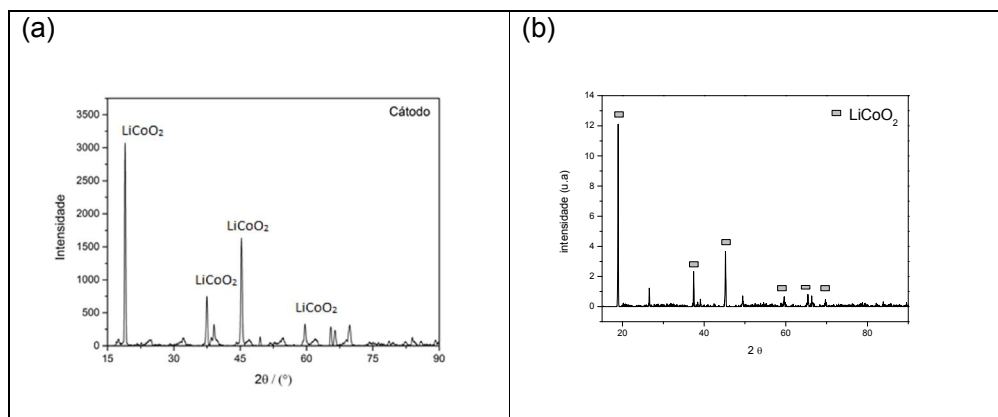


Figura 8: Difratograma de Raios X do material ativo do cátodo da (a) bateria de notebook HP® e (b) bateria de celular Samsung®

As micrografias dos cátodos das baterias exauridas podem ser visualizadas na **8.** São estruturas porosas e com tamanho de aproximadamente 20 μm .

[w5] Comentário: Figura 9

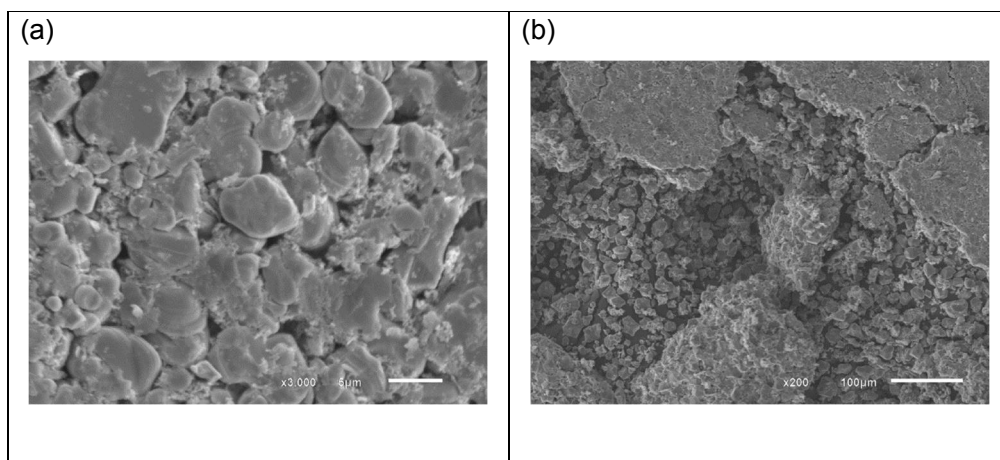


Figura 8: Micrografia do material catódico LiCoO_2 ds baterias de íon-Li exauridas (a) do notebook HP® (b) do celular Samsung®

[w6] Comentário: Numeração errada

O espectro Raman do material catódico das baterias de íon-Li é representado na Figura 10. Pode-se observar as bandas vibracionais características do LiCoO_2 em 486 cm^{-1} e 593 cm^{-1} (MENDOZA et al., 2004). As bandas em 955 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} são do óxido de cobalto litiado (GROSS; HESS, 2014). Para comprovar a presença de elementos traços e a determinar a concentração de cobalto no cátodo das baterias de íon-Li exauridas foram realizadas as medidas de ICP OES.

[w7] Comentário:

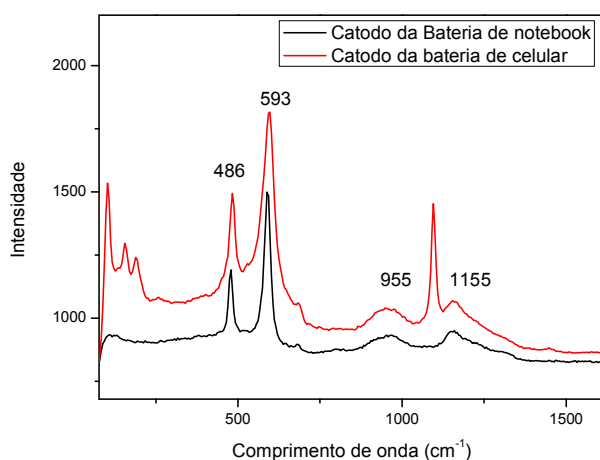


Figura 9: Espectroscopia Raman dos cátodos de baterias de íon-Li exauridas

A quantidade de cobalto presente na bateria de íon-Li quantificada por ICP OES está descrita na Tabela 4. Nessa tabela pode-se constatar a concentração de cobalto, zinco e manganês contida em 1,0000 g do material catódico lixiviado em 100 mL de ácido nítrico 5 molL⁻¹. O cátodo apresenta traços de zinco e manganês. A bateria de íon-Li apresenta quantidade de cobalto razoável para recuperação hidrometalúrgica.

Tabela 4: Quantidade de metais presente no material catódico da bateria de íon-Li HP® exaurida.

Metais	Cobalto	Zinco	Manganês
Concentração (molL ⁻¹)	0,15	8,87x10 ⁻⁷	5,81x10 ⁻⁷

5.2 Eletrodeposição, caracterização e aplicação do cobalto reciclado a partir de baterias íon-Li do notebook HP®

O material catódico da bateria do notebook HP® foi lixiviado com ácido cítrico conforme o procedimento no item 4.1. A solução lixiviada possui complexos estáveis de citratos de cobalto. De acordo com GARCIA; LAGO; SENNA (2014), a constante de estabilidade do citrato de cobalto é 6,76 x 10⁴. Para que a eletrodeposição ocorra, uma alta energia é necessária para romper as ligações deste complexo estável. Devido a este fato, aplicou-se uma alta densidade de corrente de -0,45 Acm⁻². Fixou-se a densidade de corrente e variou-se a densidade de carga nos valores de 250 Ccm⁻², 300 Ccm⁻² e 350 Ccm⁻². A eficiência da eletrodeposição do cobalto pode ser calculada segundo a Equação 1:

$$q_{teórica} = \frac{m \times n_e \times F}{M_{Co}} \quad (\text{Eq. 1}),$$

onde m é a massa do eletrodepósito, n_e o número de elétrons envolvidos na redução do cobalto, F é a constante de Faraday e M_{Co} massa molar do cobalto.

As eficiências de carga da eletrodeposição dadas na Tabela 5 foram calculadas segunda a Equação 2:

$$Ef(\%) = \frac{\text{massa depósito}}{\text{massa teórica}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Tabela 5: Condições e eficiências da eletrodeposição de citrato de cobalto e lítio

Densidade de corrente (Acm ⁻²)	Densidade de carga experimental (Ccm ⁻²)	Massa do depósito (mg)	Massa teórica (mg)	Eficiência do processo (%)
-0,45	250	1,1	39	2,8
-0,45	300	1,6	46	3,5
-0,45	350	1,3	53	2,5

As baixas eficiências da eletrodeposição e a alta densidade de corrente utilizada inviabilizam o processo de eletrodeposição para aplicação industrial. Mas, serve de base para a realização de um estudo sobre nucleação e crescimento de filmes. Para caracterizar a superfície dos eletrodos são feitas as micrografias. As micrografias do substrato e dos eletrodepósitos são mostradas na Figura 10. Observam-se pequenas microesferas onde ocorre a nucleação dos cristais (Figura 10e). Após a nucleação, os cristais se desenvolvem para uma fase intermediária hexagonal (Figura 10f). Após esta fase, criam-se ramificações gerando cristais em forma de folhas ramificadas. Ao aumentar a densidade de carga, aumenta-se o tamanho dos cristais em forma de folhas ramificadas. Para uma densidade de carga de 50 Ccm⁻², os cristais possuem aproximadamente 50 µm. Para a densidade de carga de 100 Ccm⁻² os cristais possuem em média 100 µm e para densidade de carga de 150 µm são maiores que 100 µm.

[w8] Comentário: Rever a numeração das figuras

[w9] Comentário: A discussão tem que começar pela figura 10 a

[w10] Comentário: Discutir as figura 10b, 10c, 10d, 10e antes da 10f. Queção de lógica

[w11] Comentário: Não está descrita na legenda da figura

[w12] Comentário: Não está descrita na legenda da figura

[w13] Comentário: Não é Densidade de carga

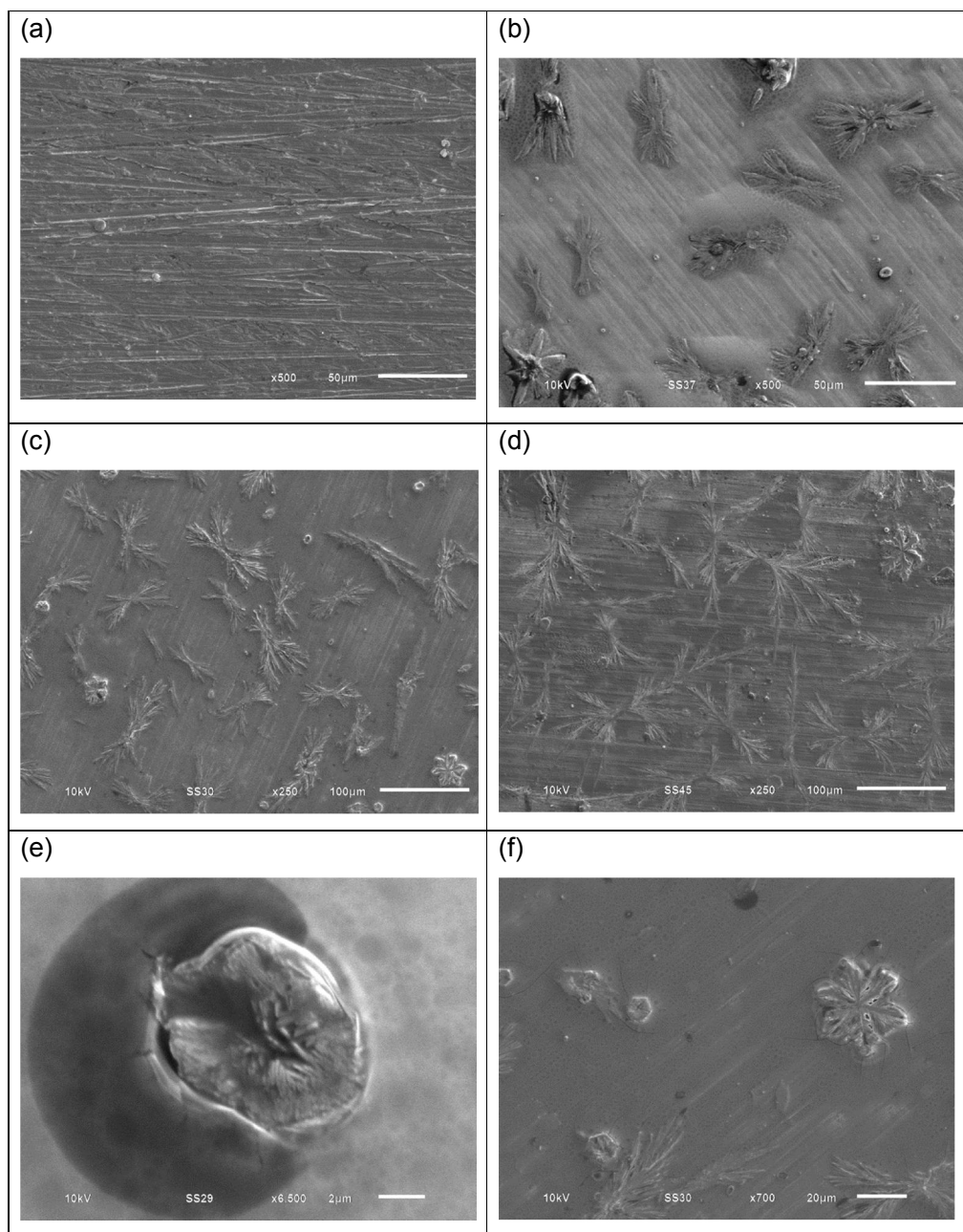


Figura 10: MEV do eletrodepósito com densidade de carga de (a) do substrato de níquel; (b) 250 Ccm^{-2} ; (c) 300 Ccm^{-2} ; (d) 350 Ccm^{-2} ; (e) microesfera da nucleação; e (f) fase hexagonal intermediária.

O espectro Raman do eletrodepósito formado com densidade de carga igual a 250 Ccm^{-2} é apresentado na **Figura 11**. As bandas em 523 cm^{-1} , 509 cm^{-1} e 618 cm^{-1} são atribuídas ao hidróxido de cobalto. A banda mais intensa em 580

cm^{-1} e 475 cm^{-1} são do LiCoO_2 formado durante a eletrodeposição. As bandas em 667 cm^{-1} e 192 cm^{-1} são referentes ao óxido de cobalto Co_3O_4 . Pela espectroscopia Raman, o material eletrodepositado trata-se de um material misto de hidróxidos de cobalto, óxidos de cobalto e óxidos litiados de cobalto. (GROSS; HESS, 2014; YANG et al., 2010)

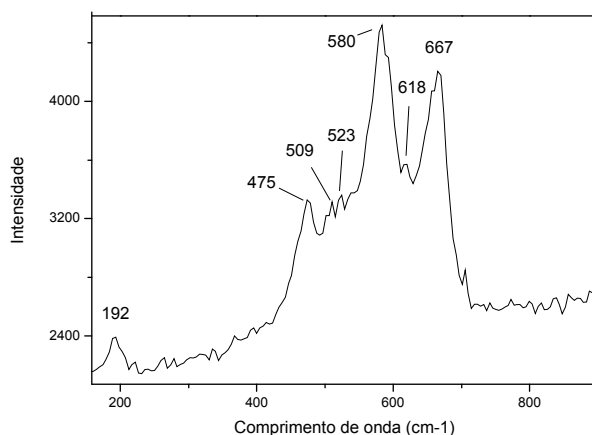


Figura 11: Espectro Raman do eletrodepósito de óxidos e hidróxidos de cobalto reciclados a partir da bateria de íon-Li HP.

As voltametrias cíclicas do material misto de cobalto eletrodepositado a partir das soluções lixiviadas de baterias exauridas foram feitas à temperatura ambiente e sem agitação. A cela era composta pelo eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência Hg/HgO em uma solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Foram feitos 10 ciclos varrendo de um potencial de $-0,75 \text{ V}$ até $0,35 \text{ V}$. A voltametria do quinto ciclo é dada na **Figura 12**. Na **Figura 12** são apresentadas as voltametrias cíclicas para os eletrodepósitos de -250 Ccm^{-2} , -300 Ccm^{-2} e -350 Ccm^{-2} . A **Figura 12 (a)** é a voltametria cíclica para o substrato de níquel. Existem dois picos de oxidação do substrato nos potenciais de $-0,15 \text{ V}$ e $0,05 \text{ V}$ relacionados aos pares redox $\text{Ni}_{(\text{s})}/\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{ads})}$ e $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{ads})}/\text{NiOOH}_{(\text{ads})}$ e um pico de redução em $0,30 \text{ V}$ referente ao par redox $\text{NiOOH}_{(\text{ads})}/\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{ads})}$ (KALU et al., 2001).

Para os eletrodepósitos depositados com densidade de carga de 250 Ccm^{-2} , 300 Ccm^{-2} e 350 Ccm^{-2} , não são observados os picos do substrato. O voltamograma cíclico para eletrodepósito de densidade de carga 250 Ccm^{-2} é mostrado na **Figura 12 b**. Observam-se dois picos anódicos definidos nos potenciais -0.26 V e 0.0 V , referentes aos pares redox $\text{Co(OH)}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$; e três picos de redução definidos em 0.18 V , 0.1 V e -0.59 V , relacionados às respectivas reduções $\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co(OH)}_2/\text{Co(s)}$ (CASELLA; FONZO, 2011; ISMAIL; AHMED; VISHNU KAMATH, 1991). Ao aumentar a densidade de carga para 300 Ccm^{-2} (**Figura 12 c**) observa-se uma diminuição do pico anódico do Co(OH)_2 em $0,26 \text{ V}$ e um aumento do pico anódico do $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$ em 0 V . O aumento de carga favorece a formação de óxidos de cobalto. Para uma densidade de carga de 350 Ccm^{-2} , observa-se apenas um pico anódico em 0 V referente ao par redox $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$.

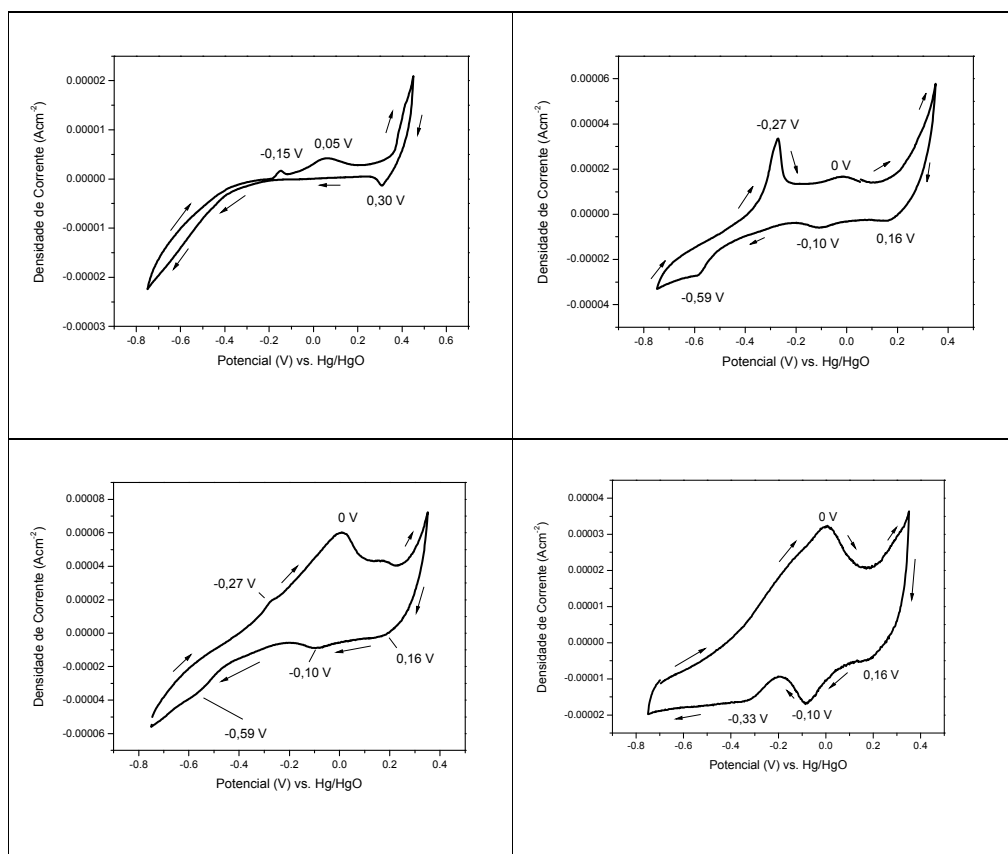


Figura 12: (a) Voltametria cíclica do substrato de níquel e voltametrias cíclicas do material misto de cobalto reciclado a partir de baterias íon-Li HP com densidade de carga de (b) 250 Ccm⁻²; (c) 300 Ccm⁻²; e (d) 350 Ccm⁻².

A capacitância dos eletrodepósitos é calculada segundo a Equação 3:

$$C = \frac{q_{catódica}}{m \times \Delta V} \quad (\text{Eq. 3}),$$

onde C é a capacitância, q é a carga catódica, m a massa do eletrodepósito e ΔV é a intervalo de potencial.

A capacitância para dos eletrodepósitos é dada na Tabela 6.

Tabela 6: Capacitâncias dos eletrodepósitos óxidos e hidróxidos de cobalto reciclados a partir de baterias íon-Li HP®.

Densidade de carga (Ccm^{-2}) do eletrodepósito	Carga anódica (C)	Carga catódica (C)	Capacitância (mFg^{-1})
250	$1,45 \times 10^{-6}$	$4,00 \times 10^{-6}$	3,30
300	$1,45 \times 10^{-5}$	$8,53 \times 10^{-6}$	4,81
350	$1,02 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$	8,39

O valor da capacitância, independentemente da densidade de carga aplicada, está relacionada à baixa porosidade e alta cristalinidade do material eletrodepositado. Como os eletrodepósitos apresentaram baixa eficiência e capacitância optou-se pela síntese química para a reciclagem do material do cátodo das baterias de íon-Li exauridas.

5.3 Caracterização e aplicação do $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclado a partir de baterias íon-Li do celular Samsung®

5.3.1 Caracterização dos catalisadores $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$

A síntese química dos óxidos LiCoO_2 reciclados a partir de baterias íon-Li exauridas de baterias Samsung® foi feita através de um método de sol-gel. A solução cítrica da recuperação hidrometalúrgica de cobalto e lítio fora usada para obter o sol. Em seguida, o sol era tratado termicamente a 120°C por 24 horas para se formar o gel seco, material precursor da síntese de sol-gel.

O espectro de infravermelho da **Figura 13** apresenta uma banda em 3505 cm^{-1} atribuída as vibrações das ligações de $-\text{OH}$ nos precursores de citratos. A banda larga em 3287 cm^{-1} deve-se a uma rede de ligações de hidrogênio entre o ácido cítrico em excesso e os complexos de citratos formados. A banda em 3401 cm^{-1} é referente à coordenação de moléculas de água nos complexos de citrato de lítio e citrato de cobalto. A conversão de ácido cítrico em citratos é demonstrada pelas bandas características de $-\text{COOH}$ em 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . Essas bandas são referentes às ligações $-\text{OH}$ dentro do plano e da

carbonila simétrica, respectivamente (Z; STOYANOVA; GOROVA, 1997; ZHECHEVA et al., 1996; ZHOU; DENG; WAN, 2005). A banda em 1178 cm^{-1} é atribuída as ligações metal-hidroxo (MOH) (GU; CHEN; JIAO, 2005). Estas bandas assinaladas no espectro de infravermelho do material precursor evidenciam a formação de complexos de citrato na lixiviação do cobalto e do lítio por ácido cítrico. A diminuição da transmitância à medida que se aumenta a temperatura indica a perda da matéria orgânica durante a calcinação. O catalisador C250 ainda apresenta matéria orgânica remanescente da síntese de sol-gel. Para os catalisadores C350, C450 e C650, pouca quantidade de matéria orgânica resta no material calcinado.

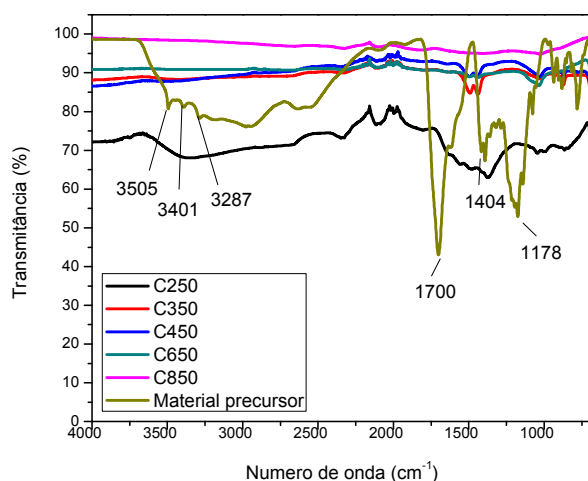


Figura 13: Espectro de infravermelho do precursor em gel de citrato de cobalto e lítio e dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.

Conforme o procedimento descrito no item 5.2.2., o material precursor foi submetido à análise termogravimétrica até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob ar sintético. O comportamento termogravimétrico do gel precursor é evidenciado na análise TG/DSC da **Figura 14**. Percebe-se um decréscimo de 90% em massa do precursor até a temperatura de $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ocorre um processo exotérmico que começa em $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se estende até $459\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à formação do óxido de cobalto, Co_3O_4 . A escolha das temperaturas de calcinação de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ levam em conta o início e o final do deste processo exotérmico. Em $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

ocorre um processo endotérmico para a formação do LiCoO_2 hexagonal, numa reação do estado sólido de intercalação do lítio no óxido de cobalto (MUCHNICK et al., 2013; Z; STOYANOVA; GOROVA, 1997; ZHECHEVA et al., 1996). As temperaturas entre 250 °C e 650 °C são escolhidas para avaliar a influência da temperatura de calcinação sobre a morfologia e a atividade catalítica dos materiais sintetizados.

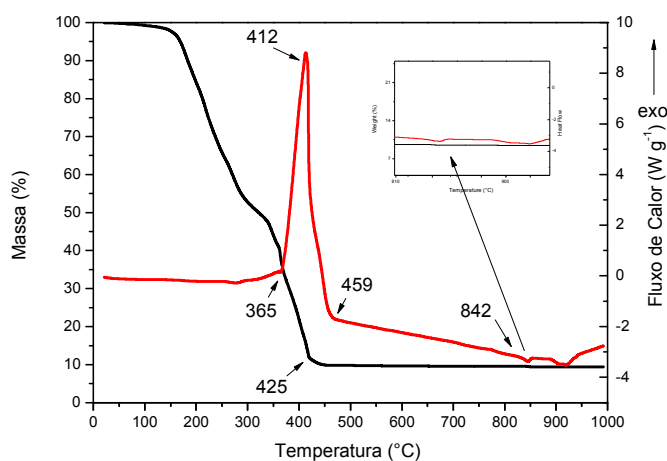


Figura 14: Análise termogravimétrica (TG) e análise de calorimetria exploratória diferencial (CDE) do gel precursor.

O espectro Raman para os óxidos $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas é dado na **Figura 16**. Observam-se quatro bandas vibracionais características do Co_3O_4 em 190 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 510 cm^{-1} e 661 cm^{-1} de cristais de Co_3O_4 com estrutura do tipo espinélio. Vibrações intensas em 661 cm^{-1} são características de estruturas octaédricas e tetraédricas de Co_3O_4 . (GROSS; HESS, 2014; LIU et al., 2009; MENDOZA et al., 2004; WANG; WANG, 2009)

[w14] Comentário: Numerações das figuras estão erradas

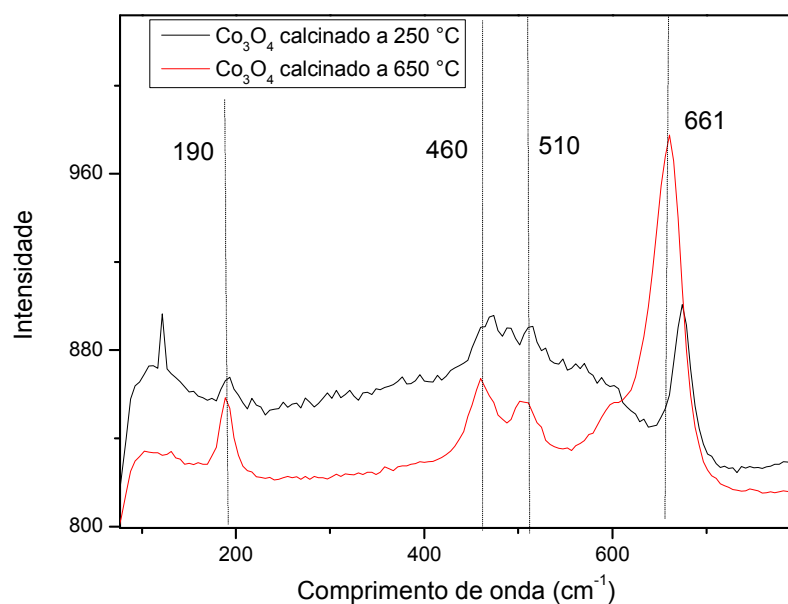


Figura 15: Espectro Raman para os óxidos $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas.

As micrografias dos materiais calcinados à 250 °C, 350 °C, 450 °C e 650 °C são apresentadas na **Figura 16**. O material calcinado à 250 °C possui cristais em forma de bastão com aproximadamente 10 μm , enquanto o mesmo material calcinado a temperaturas maiores apresenta tamanhos menores. Não se percebe alterações morfológicas através das micrografias para temperaturas de calcinação de 350 °C, 450 °C e 650 °C.

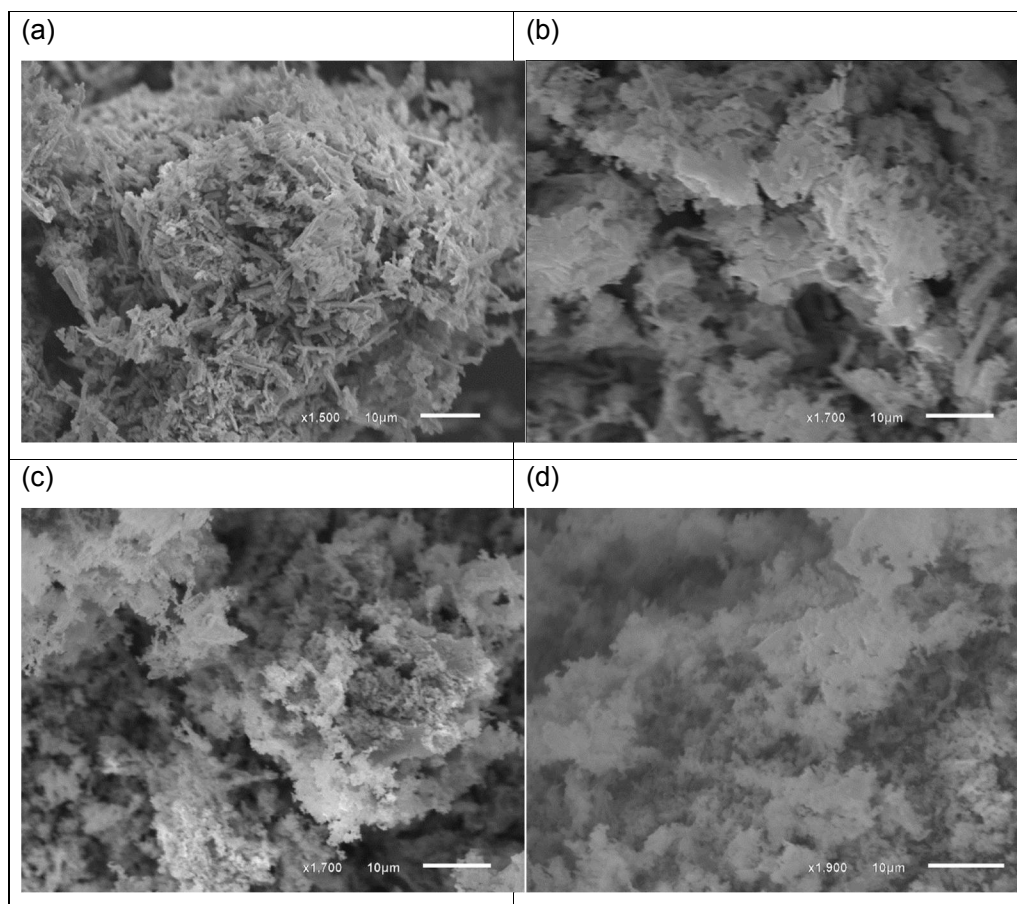


Figura 16: Micrografias dos óxidos $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung® esgotadas calcinadas a (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 450 °C; e (d) 650 °C.

Os difratogramas de Raio-X do material $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ calcinado a 250 °C, 350 °C, 450 °C e 650 °C é dado na **Figura 18**. Comparando os picos apresentados no difratograma com o programa Crystallographica Search Match® observa-se a presença Co_3O_4 e LiCoO_2 em todos os catalisadores, independente da temperatura de calcinação. O pico em 19° aumenta de intensidade à medida que aumenta a temperatura de calcinação. Isto é uma evidência da intercalação de lítio nas redes de óxidos de cobalto. O material LiCoO_2 apresenta picos intensos em 19°(GU; CHEN; JIAO, 2005; JULIEN et al., 2000; RAO et al., 2001).

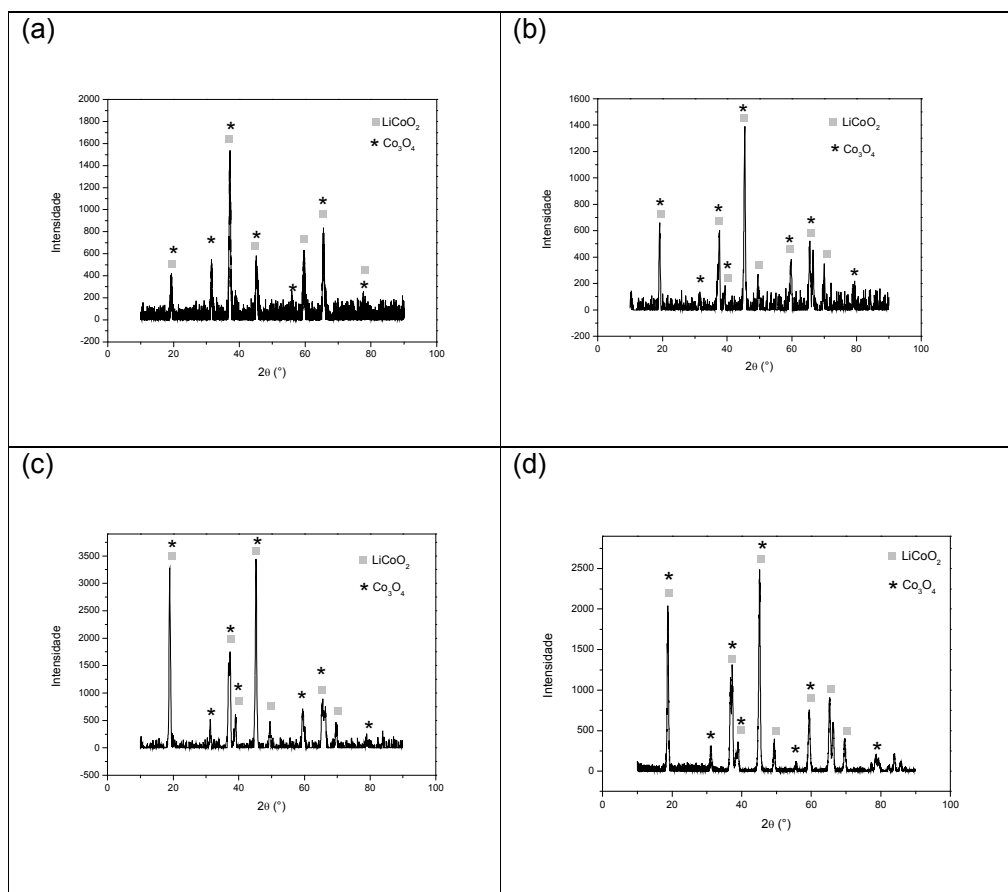


Figura 17: RX dos catalisadores $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung exauridas e calcinados a temperatura de (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 450 °C e (d) 650 °C.

5.3.2 Aplicação do $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ reciclado a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas na degradação do corante Azul de Metileno

Os materiais denominados: C250, C350, C450 e C650A são utilizados como catalisadores na degradação do corante azul de metileno. A taxa de degradação é acompanhada por um espectrofotômetro UV. A curva analítica do azul de metileno que relaciona a absorbância em função da concentração são feitas a partir de soluções do corante nas concentrações de 1, 2, 4, 6 e 10 mgL^{-1} . A curva analítica dada na **Figura 18** apresenta ótima linearidade entre absorbância e concentração de corantes. Portanto, é viável o monitoramento da degradação deste corante por espectrofotometria UV.

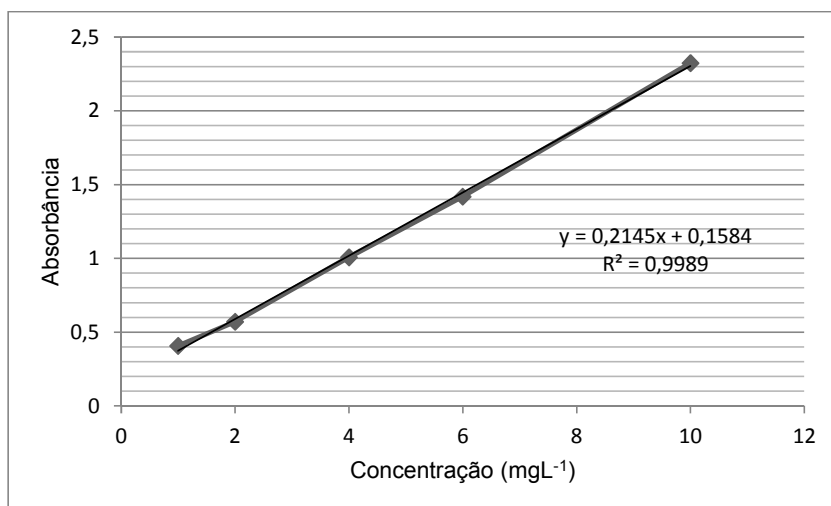


Figura 18: Curva analítica do corante azul de metileno.

5.3.2.1 Otimização dos parâmetros das degradações fotocatalíticas

Os parâmetros que influenciam na eficiência de catálise discutidos neste trabalho são: o tipo do catalisador utilizado (C250, C350, C450 ou C650), pH, quantidade de H₂O₂, quantidade de catalisador e concentração do corante azul de metileno.

5.3.2.2 Eficiência dos catalisadores calcinados à diferentes temperaturas

Os catalisadores LiCoO₂/Co₃O₄ reciclados a partir de baterias de íon-Li esgotadas do celular Samsung® foram calcinados a diferentes temperaturas para investigar a influência da temperatura de calcinação na taxa de degradação do corante azul de metileno. A taxa de degradação média do corante pode ser medida através da Equação 4:

$$\text{taxa de degradação média} = \frac{C \times \%D \times 1000}{100 \times t} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde C é a concentração inicial do corante em mgL⁻¹, %D é a taxa de degradação do corante depois de um tempo t (horas).

A taxa de degradação do azul de metileno pelos diferentes catalisadores pode ser observada na **Figura 19**. Utilizando apenas a radiação UV, apenas 11% do azul de metileno é degradado ao final de 12 horas. Porém, adicionando peróxido à fotocatalise concomitantemente com a radiação UV, a taxa de degradação aumenta para 86%. Este aumento considerável na atividade catalítica ao se adicionar H_2O_2 destaca a importância do peróxido no mecanismo de degradação do corante azul de metileno. Percebe-se melhor atividade catalítica para o catalisador C450 e C650. Os catalisadores C250 e C350 apresentaram baixa atividade catalítica. O catalisador C250 teve o pior desempenho devido à presença de matéria orgânica residual da matriz polimérica. Esta matéria orgânica residual atua como impurezas na superfície do catalisador, diminuindo a atividade catalítica do C250. As espécies oxidantes geradas *in situ* oxidam tanto o azul de metileno quanto a quantidade de matéria orgânica residual da matriz polimérica. Esta competição de materiais orgânicos a serem degradados, faz com que a eficiência de degradação do azul de metileno fique comprometida quando se utiliza os catalisadores C250. A melhor atividade catalítica nas condições utilizadas é do C450. Ao final de 12 horas, cerca de 95,6% do corante azul de metileno havia sido degradado.

A degradação do corante azul de metileno pode ocorrer por dois mecanismos:

- i) oxidação e/ou redução direta da matéria orgânica pelas lacunas e elétrons fotogerados nas superfícies dos catalisadores;
- ii) oxidação do peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxilas *in situ*, que por sua vez, oxidam a matéria orgânica adsorvida na superfície do catalisador.

O aumento na atividade catalítica com a adição de H_2O_2 mostra que o principal mecanismo de degradação do azul de metileno é o mecanismo (ii). Pouco do corante é degradado segundo o mecanismo (i).

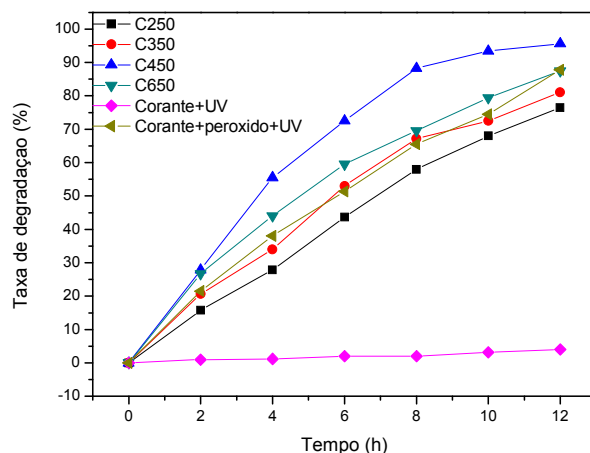


Figura 19: Atividade catalítica dos catalisadores (C250, C350, C450 e C650), do peróxido de hidrogênio e da radiação UV na degradação do corante azul de metileno.

As taxas de degradação média do azul de metileno até 8 horas de catálise estão na Tabela 7. A catálise com o catalisador C450 possui a maior taxa de degradação média, degradando 88% do corante após 8 horas de catálise.

Tabela 7: Taxa de degradação média do corante azul de metileno após 8 horas.

Catálise	Taxa degradação média (μgh^{-1})
C250 + H_2O_2 + UV	73
C350 + H_2O_2 + UV	84
C450 + H_2O_2 + UV	110
C650 + H_2O_2 + UV	87
H_2O_2 + UV	82
UV	5

5.3.2.3 Influência do pH

O pH da solução é um fator que influencia a eficiência de catálise do corante azul de metileno. O efeito do pH da solução é investigado sob radiação UV no

comprimento de onda de 664 nm. As taxas de degradação do corante em relação ao pH são mostradas na Figura 20. Em um pH 3, a degradação ocorre mais rapidamente nas primeiras 10 horas de catálise. Isso porque o azul de metileno é um corante catiônico e o ponto zero de carga (pzc) do Co_3O_4 é próximo ao pH 7. Em pH menores que o pzc, a superfície do catalisador está carregada negativamente, facilitando a adsorção de moléculas do corante à superfície do catalisador e aumentando a eficiência de catálise. Em pH 9 e em pH 6 a degradação ocorre mais lentamente no decorrer de 10 horas de catálise. A degradação mais lenta ocorre em pH 6. Como o pzc do Co_3O_4 é próximo a 7, ocorre pouca adsorção de moléculas à superfície do catalisador, e consequentemente reduz a atividade catalítica do óxido de cobalto. Entretanto, ao final de 24 horas de catálise, as eficiências de degradação em pH 3, 6 e 9 são próximas. (ARDIZZONE; SPINOLO; TRASATTI, 1995; HOUAS, 2001)

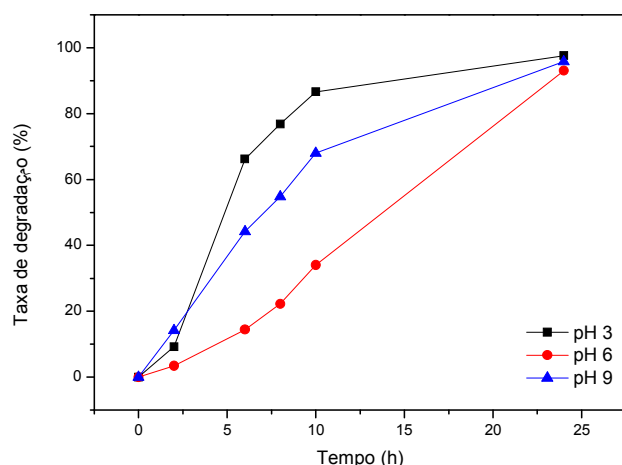


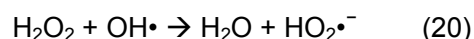
Figura 20: Taxa de degradação do corante azul de metileno em relação ao pH da solução.

5.3.2.4 Influência da quantidade de H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é um oxidante energético que atua na catálise heterogênea como fornecedor de radicais hidroxilas livres quando combinado com radiação UV, de acordo com a reação:



O radical hidroxila ($E^0=2,80$) é mais oxidante que o peróxido de hidrogênio ($E^0=1,78$). Isso faz com que a catálise utilizando H_2O_2 e radiação UV seja altamente oxidante e eficiente. Por ser um líquido incolor, a adição de peróxido não atrapalha a penetração da radiação UV no meio. A concentração de H_2O_2 tem um papel importante sobre eficiência do processo. Se por um lado, o peróxido age como uma fonte de radicais livres, por outro, pode agir como interceptador de radicais, como indicado na reação (BRITO; SILVA, 2012):



A influência da quantidade de peróxido foi estudada neste trabalho utilizando 1 mL, 3 mL e 6 mL de H_2O_2 durante as catálises, numa proporção peróxido/corante de 1 mL:3 mgL⁻¹; 1 mL:1 mgL⁻¹ e 2 mL:1 mgL⁻¹. Os testes foram feitos em 50 mL de solução de azul de metileno em pH 3. Observa-se na **Figura 21** que quanto maior a quantidade de H_2O_2 mais rápida é a degradação do corante. A catálise que tem a proporção peróxido de hidrogênio/corante de 1 mL:3 mgL⁻¹ apresenta degradação mais lenta ao final de 10 horas de catálise. As taxas de degradação para as catálise que utilizam a proporção peróxido/corante de 1 mL:1 mgL⁻¹ e 2 mL:1 mgL⁻¹ são respectivamente 87% e 91% ao final de 10 horas. Ao final de 24 horas, as taxas de degradação tendem ao mesmo valor independentemente da quantidade de H_2O_2 utilizada.

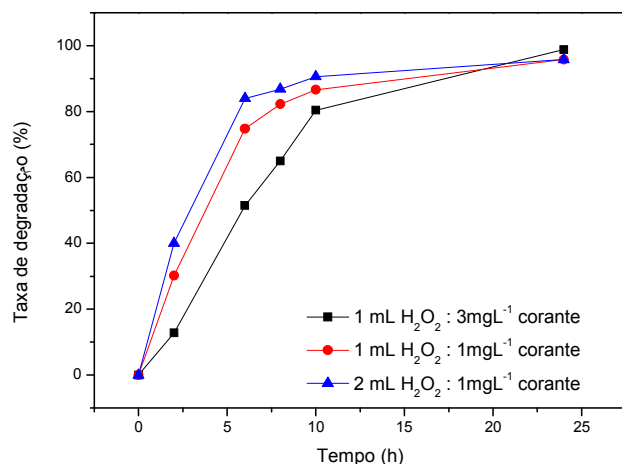


Figura 21: Taxa de degradação do corante azul de metileno em relação à quantidade de peróxido utilizado na catálise ao longo de 24 horas.

As taxas de degradação média do corante em relação à quantidade de água oxigenada utilizadas na catálise até 8 horas de catálise estão na Tabela 8. Observa-se um aumento na taxa de degradação quando se utiliza proporção peróxido/ corante de 2 mL: 1mgL⁻¹ de peróxido em relação à catalise que utiliza 1 mL: 3mgL⁻¹. As taxas de degradação para catálises utilizando as proporções de peróxido/corante de 2 mL: 1mgL⁻¹ e 1 mL:1 mgL⁻¹ são relativamente próximas. Apesar da catálise utilizando as proporções 2 mL: 1mgL⁻¹ de H₂O₂ ser um pouco mais rápida no decorrer de 8 horas, para a catálise utilizando proporção de 1 mL:1 mgL⁻¹ gasta-se menos reagente peróxido de hidrogênio. Para a catálise otimizada, a proporção de peróxido/corante de 1 mL: 1 mgL⁻¹ foi aquela escolhida.

Tabela 8: Taxa de degradação média do corante azul de metileno em relação a quantidade de H_2O_2 na fotocatalise no decorrer de 8 horas.

Proporção H_2O_2 :corante (mL/ mgL^{-1})	Taxa de degradação média (μgL^{-1})
1: 3	244
1:1	325
2:1	340

5.3.2.5 Influência da concentração do catalisador em suspensão

O estudo da influência da quantidade do catalisador na catálise fora feita variando as quantidades de catalisador de 1 mg, 3 mg e 6 mg em 50 mL de uma solução de 3 mgL^{-1} de corante, em pH 3 com adição de 3 mL de peróxido. As taxas de degradação ao longo de 24 horas são observadas na **Figura 22**. As proporções do catalisador/corante avaliadas são de $1 \text{ mg}:3 \text{ mgL}^{-1}$, $1 \text{ mg}:1 \text{ mgL}^{-1}$ e $2 \text{ mg}:1 \text{ mgL}^{-1}$. Até 8 horas de catálise, a degradação é mais rápida para a proporção catalisador/corante de $2 \text{ mg}:1 \text{ mgL}^{-1}$. A partir de 10 horas, a eficiência $2 \text{ mg}:1 \text{ mgL}^{-1}$ torna-se constante e próxima de 89% ao final de 24 horas. A eficiência de degradação está relacionada com a maior quantidade de catalisador em suspensão, que dificulta a penetração da radiação UV no meio reacional. Ao receber menos intensidade de radiação UV, a atividade catalítica do sistema fica comprometida. Ao utilizar uma proporção catalisador/corante de $1 \text{ mg}:3 \text{ mgL}^{-1}$ e $1 \text{ mg}:1 \text{ mgL}^{-1}$, a degradação ocorre mais lentamente, e atinge respectivamente 97% e 96% de degradação do corante ao final de 24 horas.

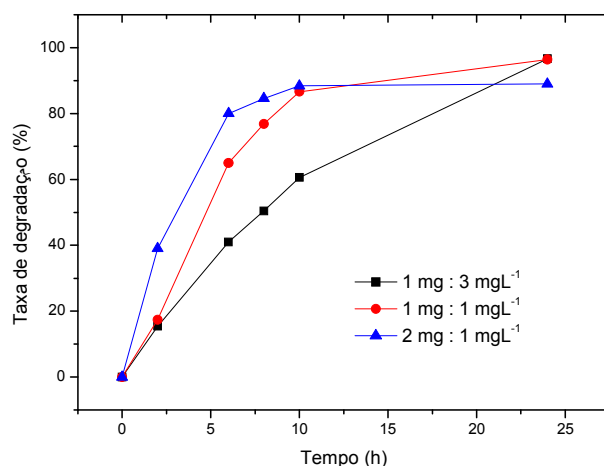


Figura 22: Taxa de degradação do corante azul de metileno em relação à quantidade de catalisador ao longo de 24 horas de fotocatalise.

A taxa de degradação média até 10 horas de catálise em relação à quantidade de catalisador utilizado está na Tabela 9. As taxa de degradação para proporções de catalisador/corante de 1:1 ($\text{mg}/\text{mgL}^{-1}$) e 2:1 ($\text{mg}/\text{mgL}^{-1}$) são muito próximas. Como a degradação do corante em uma proporção catalisador/corante de 2:1 ($\text{mg}/\text{mgL}^{-1}$) se torna ineficaz após 10 horas de catálise, a proporção de catalisador/corante de 1:1 ($\text{mg}/\text{mgL}^{-1}$) é a utilizada na otimização do processo de catálise heterogênea do corante azul de metileno.

Tabela 9: Taxa de degradação média do corante azul de metileno em relação à quantidade de catalisador usado na fotocatalise no decorrer de 10 horas.

Proporção catalisador/corante ($\text{mg}/\text{mgL}^{-1}$)	Taxa de degradação média (μgL^{-1})
1:3	183
1:1	261
2:1	264

5.3.2.6 Influência da concentração de corante

O efeito da concentração inicial de azul de metileno foi estudada utilizando soluções dos corantes nas concentrações de 1 mgL^{-1} , 3 mgL^{-1} e 6 mgL^{-1} . Para os testes usou-se de 3 mg de catalisador e 3 mL de H_2O_2 em 50 mL de solução com pH 3. Observa-se inicialmente que a solução de 6 mgL^{-1} de corante tem taxa de degradação maior. As taxas de degradação utilizando uma concentração de corante de 3 mgL^{-1} são próximas as taxas utilizando 6 mgL^{-1} , após 24 horas. A concentração de 3 mgL^{-1} é a usada na catálise heterogênea devido ao limite de detecção do espectrofotômetro UV utilizado para acompanhar a degradação.

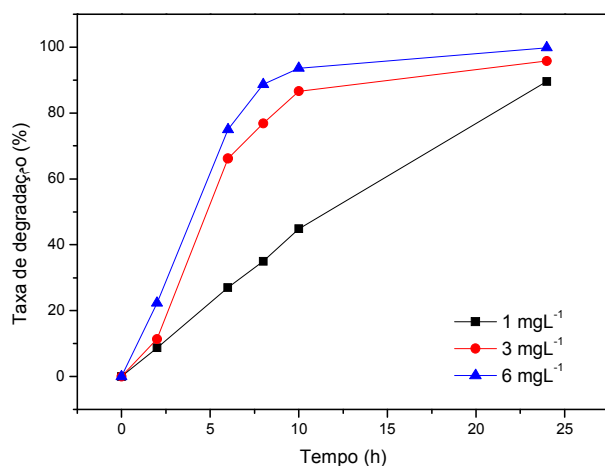


Figura 23: Taxa de degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações de corante no decorrer de 24 horas de catálise.

5.3.2.7 Degradação do azul de metileno nas condições otimizadas

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico que apresenta um dímero em sua molécula responsável pela coloração, como se pode observar na **Figura 24**. A catálise foi feita em uma solução de 3 mgL^{-1} do corante em pH 3.

A proporção otimizada de corante, catalisador e H_2O_2 (mgL^{-1} : mg: mL) foi de 1:1:1.

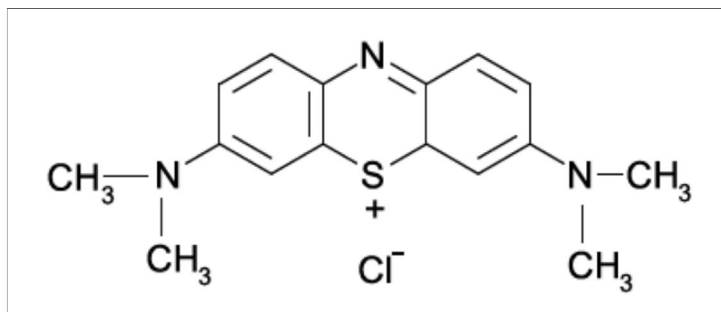


Figura 24: Molécula do corante azul de metileno.

O monitoramento da degradação do azul de metileno através da absorbância do corante no espectro UV é apresentado na Figura 25. Observa-se um pico máximo de absorção em 664 nm e um ombro em 613 nm.

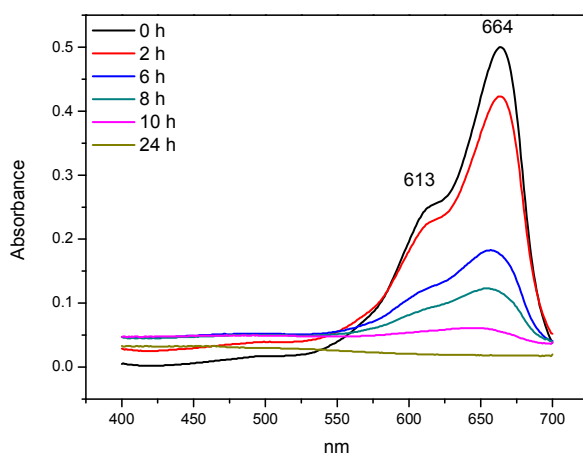


Figura 25: Absorbância do corante azul de metileno no espectro UV ao longo do tempo de catálise.

O sistema conjugado entre as duas dimetilaminas substituídas nos anéis aromáticos e o enxofre e o nitrogênio é responsável pela absorbância em 664 nm. O ombro localizado em 613 nm é referente aos dois dímeros aromáticos presentes na molécula, uma vez que os anéis aromáticos substituídos

possuem absorção naquela região. De acordo com RAUF et al. (2010), o mecanismo de degradação do corante azul de metileno ocorre mediante a desmetilação do dímero, seguida da clivagem dos anéis aromáticos presentes na molécula. O processo de desmetilação completa dos dímeros leva a formação da tionina, como descrito na **Figura 26**:

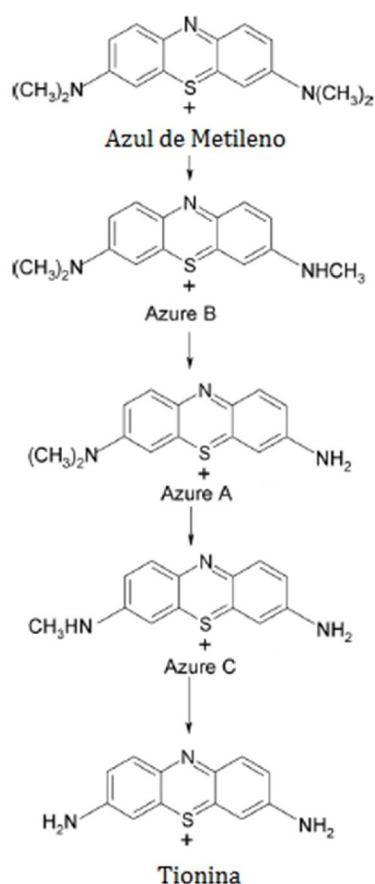


Figura 26. Mecanismo de desmetilação dos dímeros presentes na molécula do corante azul de metileno. Adaptado de RAUF et al., (2010).

Observa-se a diminuição das bandas cromóforas à medida que a degradação fotocatalítica se processa com o tempo. A banda mais intensa em 664 nm tem maior taxa de degradação que o ombro em 613, como se observa na **Figura 27**. No mecanismo de degradação do corante azul de metileno, a desmetilação dos dímeros ocorre de maneira mais rápida que a clivagem dos anéis aromáticos. Analisando o pico de absorbância mais intenso em 664 nm, a taxa

de degradação média da fotocatalise é de $270 \mu\text{gh}^{-1}$ no decorrer de 10 horas de catálise. A taxa de degradação em 10 e 24 horas é de 90% e 97%, respectivamente.

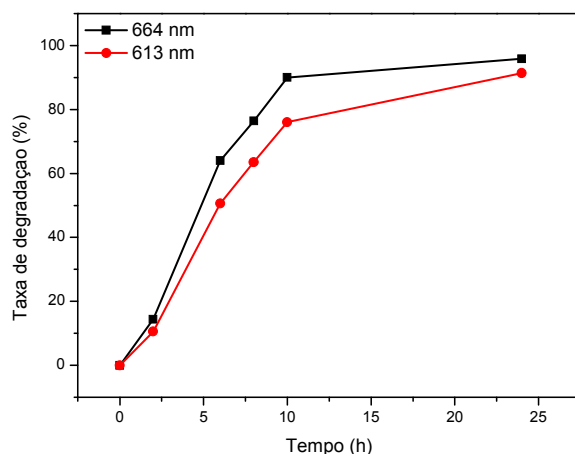


Figura 27: taxa de degradação do corante azul de metileno em relação aos picos de absorbância em 613 e 664 nm no espectro UV no decorrer de 24 horas de catálise.

5.3.2.8 Cinética da degradação do corante azul de metileno

A degradação catalítica do azul de metileno nas condições otimizadas fora submetida à análise cinética. Os dados da degradação são analisados com o auxílio da equação cinética de primeira ordem, dada pela Equação 4:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \times t \quad (5)$$

onde C_0 é a concentração inicial do azul de metileno, C é a concentração do azul de metileno no tempo t , e k é a constante da equação de velocidade.

O gráfico $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus tempo (t) está representado na Figura 28. A linearidade do gráfico $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus tempo (t) demonstra que a degradação do azul de metileno segue a cinética de 1ª ordem. O coeficiente de correlação para a

[w15] Comentário: Verificar a numeração da equação

[w16] Comentário: Numeração da equação

equação da velocidade de primeira ordem é de 0,8731. O valor de k para a equação cinética é $0,132 \text{ h}^{-1}$. A velocidade de reação é diretamente dependente da concentração de azul de metileno.

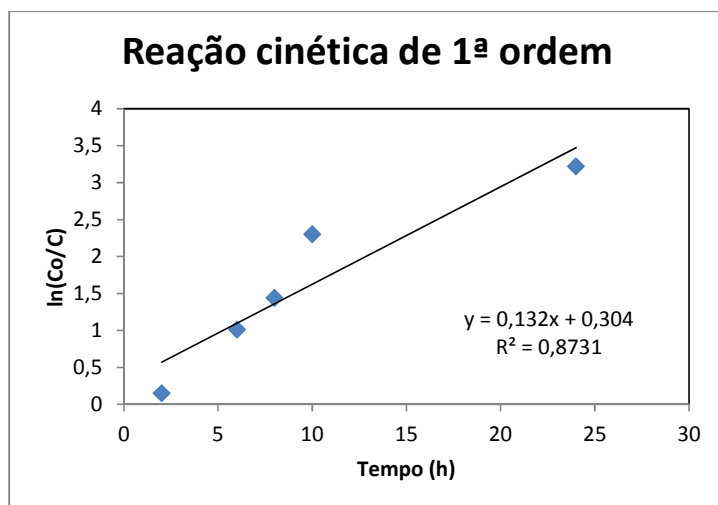


Figura 28: Gráfico da reação cinética de primeira ordem para a degradação do azul de metileno.

5.4 Caracterização e desempenho eletroquímico do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias íon-Li do celular Samsung®

O LiCoO_2 pode possuir duas estruturas distintas dependendo das condições de preparação, o LT- LiCoO_2 e o HT- LiCoO_2 . Em altas temperaturas ($800\text{-}900^\circ\text{C}$) ocorre uma reação no estado sólido entre o lítio e o cobalto formando o HT- LiCoO_2 em folhas hexagonais com o Li^+ e o Co^{3+} em camadas alternadas (tipo de estrutura do $\alpha\text{-NaFeO}_2$) (ZHECHEVA et al., 1996). Obteve-se o LiCoO_2 por calcinação à temperatura de 850°C por 3 horas do material precursor.

A difração de Raio-X do material precursor calcinado à 850°C mostra que o reciclado é o LiCoO_2 , como se pode observar na **Figura 29**. Comparando os picos apresentados no difratograma com o banco de dados do programa Crystallographica Search Match observa-se a presença do LiCoO_2 hexagonal, material utilizado para fabricação de cátodos de baterias de íon-Li. Não é observado presença de impurezas, como o Co_3O_4 .

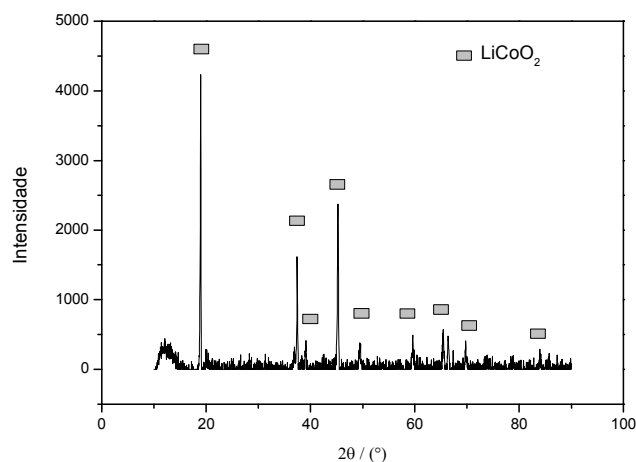


Figura 29: Difratoograma de raio-X do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias de íon-Li Samsung® exauridas.

O espectro Raman do material catódico da bateria exaurida de íon-Li e o material catódico reciclado a partir da bateria de íon-Li exaurida é apresentado na **Figura 30**. Observam-se bandas vibracionais características do LiCoO_2 em 478 cm^{-1} e 591 cm^{-1} em ambos espectros. Estas bandas são atribuídas à vibrações do oxigênio nos modos vibracionais do LiCoO_2 . As bandas em 947 cm^{-1} e 1151 cm^{-1} são ressonâncias do LiCoO_2 .

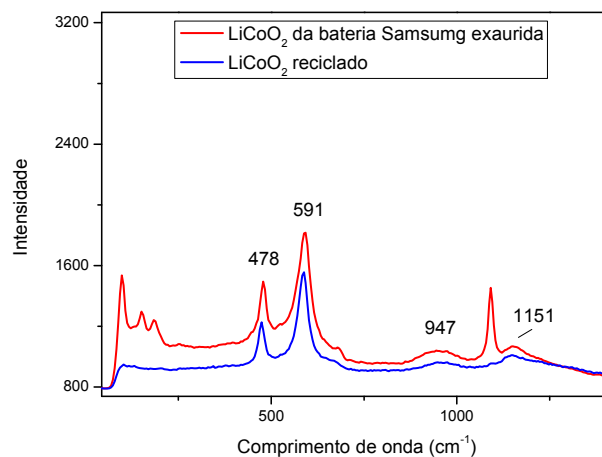


Figura 30: Espectro Ramam o LiCoO_2 da bateria de íon-Li Samsung® exaurida e do LiCoO_2 reciclado a partir das baterias exauridas.

As micrografias do LiCoO_2 reciclado estão na **Figura 31**. O material se encontra em aglomerados e apresenta microporoso. A presença de microporos permite a difusão do eletrólito no interior do material. Por isso, o LiCoO_2 é investigado quanto a sua propriedade eletroquímica

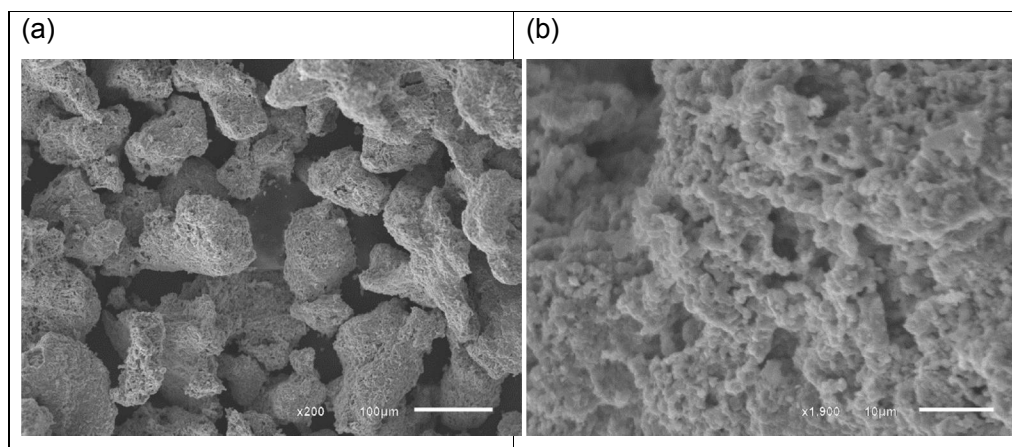


Figura 31: Micrografias de varredura eletrônica do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias de íon-Li Samsung® exauridas

5.4.1 Desempenho eletroquímico do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas

As voltametrias cíclicas são feitas em uma janela de potencial de 3,5 a 4,5 V vs. Li/Li^+ e em uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mVs}^{-1}$. A voltametria cíclica para o primeiro ciclo do LiCoO_2 reciclado é mostrada na **Figura 32**. São observados: três picos de oxidação em 4,05 V, 4,12 V e 4,19 V; e três picos de redução em 4,12 V, 4,02 V e 3,79 V. Os íons Li desintercalam no potencial anódico 4,05 V e reintercalam no potencial catódico de 4,12 V. Estes picos correspondem às transições de fases de primeira ordem do LiCoO_2 hexagonal. Os outros picos anódicos menores em 4,12 V e 4,19 V são resultados de transições de fases e/ou resultam de uma desordem estrutural do LiCoO_2 . Estes picos podem ser interpretados como uma sequência de transição de fase resultante da remoção/ inserção dos íons Li nas redes de óxidos de cobalto. O material apresentou boa reversibilidade e se mostra promissor para aplicação em cátodos de bateria de íon-Li.

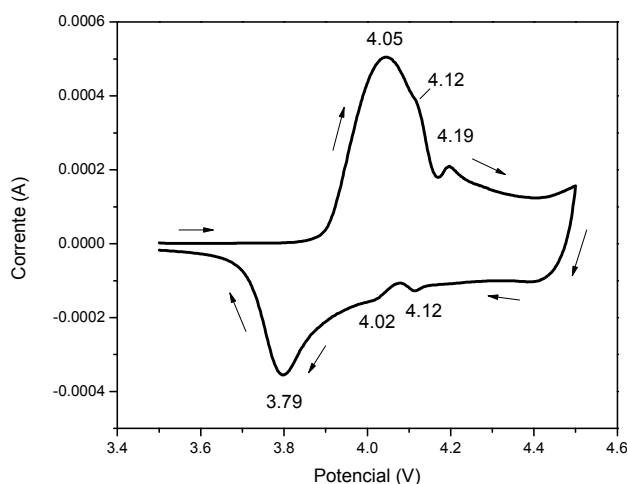


Figura 32: Voltametria cíclica do LiCoO_2 reciclado a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas.

6 Conclusões

- **Lixiviação hidrometalúrgica do cobalto e lítio de baterias íon-Li exauridas utilizando ácido cítrico**

O ácido cítrico é um ácido orgânico de baixo custo relativo, e que tem boa eficiência de lixiviação em um processo hidrometalúrgico de recuperação de cobalto e lítio. Quando este processo é utilizado para recuperar o cobalto e o lítio de cátodos de baterias de íon-Li exauridas, é considerado um processo verde, pois é possível reutilizar o cobalto e o lítio recuperados na solução lixiviada para sintetizar diferentes tipos de materiais (hidróxidos/óxidos de cobalto e lítio), com um mínimo de gases tóxicos liberados ao meio ambiente durante o processo de lixiviação.

- **Reciclagem eletroquímica do cobalto e lítio de baterias HP® exauridas**

A eletrodeposição catódica é uma técnica atrativa para a reciclagem verde de compostos de cobalto por ser uma técnica limpa e ter um baixo custo. A reciclagem eletroquímica do cobalto e do lítio foi feita por cronopotenciometria utilizando um eletrodo de trabalho de níquel e a solução lixiviada do banho de deposição. Como o complexo de citrato de cobalto é muito estável, foram necessárias altas densidades de carga (-250, -300 e -350 Ccm⁻²) e uma densidade de corrente de -0,45 Acm⁻² para eletrodepositar o material misto de cobalto. O material eletrodepositado era composto por um material misto de Co(OH)₂, Co₃O₄ e LiCoO₂. A técnica não permite uma deposição seletiva e as eficiências de deposição foram menores que 4%. O material é cristalino e não poroso. O material misto de Co(OH)₂, Co₃O₄ e LiCoO₂ foi testado como pseudocapacitores e apresentou capacitância.

- **Reciclagem de catalisadores LiCoO₂/Co₃O₄ a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas**

Os catalisadores reciclados a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas foram obtidos através do método de sol-gel. O gel precursor foi calcinado a diferentes temperaturas (250, 350, 450 e 650 °C) para obter diferentes

catalisadores (C250, C350, C450 e C650). A atividade catalítica desses catalisadores foi testada na degradação do corante azul de metileno. Os catalisadores, independentemente da temperatura de calcinação, eram compostos por uma mistura de óxidos $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$. Os catalisadores C450 e C650 apresentaram melhor atividade catalítica para a degradação do corante que os catalisadores C250 e C350. Os catalisadores calcinados a temperaturas mais baixas apresentam impurezas residuais da matriz orgânica polimérica, o que compromete sua atividade catalítica. O catalisador C450 teve a melhor atividade catalítica dentre os catalisadores para degradação do corante azul de metileno. Para condições otimizadas, o catalisador foi capaz de degradar 90% do corante ao final de 10 horas.

- **Reciclagem de LiCoO_2 a partir de baterias de íon-Li Samsung® exauridas**

O LiCoO_2 foi reciclado a partir de baterias íon-Li Samsung® exauridas. Para obtenção do LiCoO_2 foi utilizado um método de sol-gel. O gel precursor foi obtido da solução de Co e Li lixiviadas com ácido cítrico e calcinado a 850 °C. Nesta rota sintética, apenas o óxido de cobalto litiado é formado. As propriedades eletroquímicas do material foram testadas por voltametria cíclica. O material apresenta boa reversibilidade de picos anódicos e catódicos. Os íons Li se desintercalam no potencial anódico 4,05 V e reintercalam no potencial catódico de 4,12 V. O material se mostra promissor para o uso em cátodos de baterias íon-Li.

O método desenvolvido para a reciclagem das baterias de íon-Li é eficaz para a síntese de diferentes materiais e com isso reduzir a contaminação e o desperdício de metais com grande valor agregado

7 TRABALHOS FUTUROS

Os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento dessa dissertação podem ser ampliados e aperfeiçoados através de trabalhos futuros. A seguir são listados alguns projetos a serem desenvolvidos:

- Estudar a influência do pH na formação dos cristais de Co_3O_4 no método sol-gel e testar sua atividade catalítica e pseudocapacitiva;
- Estudar os processos eletroquímicos de nucleação do LiCoO_2 eletrodepositados a partir da solução lixiviada de eletrodos positivos de baterias de íon-Li;
- Aplicar eletrodepósitos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ em eletrocatalise de corantes.
- Aplicação de óxidos de cobalto reciclados em pigmentos cerâmicos;
- Utilizar as rotas de reciclagens hidrometalúrgicas com ácido cítrico para baterias de NiMH e NiCd.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDIZZONE, S.; SPINOLO, G.; TRASATTI, S. The Point of Zero Charge of Co_3O_4 Prepared by Thermal Decomposition of Basic Cobalt Carbonate. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2683–2686, 1995.

ARMAND, M.; TARASCON, J. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Insight Review Articles**, v. 414, n. November, p. 359–367, 2001.

ASANO, Y. et al. Capacitance studies of cobalt compound nanowires prepared via electrodeposition. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 5215–5222, 2011.

BARBIERI, E. M. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 e Cobalto metálico reciclados do cátodo de baterias de íons de lítio exauridas**. Dissertação. Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

BARBIERI, E. M. S. et al. Recycling of cobalt from spent Li-ion batteries as $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ and the application of Co_3O_4 as a pseudocapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 270, p. 158–165, 2014a.

BARBIERI, E. M. S. et al. Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 269, n. March, p. 158–163, 2014b.

BARMI, A. M. et al. Porous cobalt hydroxide nanosheets with excellent supercapacitive behavior. **Chemical Physics Letters**, v. 541, n. 3, p. 65–69, 2012.

BRITO, N. N. .; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, p. 36–47, 2012.

BRUCE, P. G.; SCROSATI, B.; TARASCON, J. Lithium Batteries Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries ** Angewandte. p. 2930–2946, 2008.

BUENO, P. R. et al. Voltage–Composition Profile and Synchrotron X-ray

Structural Analysis of Low and High Temperature Li_xCoO_2 Host Material. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 37, p. 14655–14664, 2008.

BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Recuperação de cobalto e lítio usadas. **Química Nova**, v. 30, p. 1–10, 2007.

CASELLA, I. G.; FONZO, D. A. DI. Anodic electrodeposition of cobalt oxides from an alkaline bath containing Co-gluconate complexes on glassy carbon . An electroanalytical investigation. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 22, p. 7536–7540, 2011.

CASELLA, I. G.; GATTA, M. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 534, 2002.

CHEN, X.; ZHOU, T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. **Waste Management & Research**, v. 32 (11), p. 1083 – 1093, 2014.

CIVIDANES, L. S. et al. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 111–125, 2010.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulfide. **Water Research**, v. 24, n. 5, p. 543–550, 1990.

DOEFF, M. M. Battery Cathodes. In: BRODD, R. J. (Ed.). . **Encyclopedia of Sustainability Science and Technology**. Capítulo 2. Springer Science+Business Media New York, 2013.

ESPINOSA, D. C. R.; MOURA, A.; TENÓRIO, A. J. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. **Journal of Power Sources**, v. 135, p. 311–319, 2004.

ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Reciclagem De Baterias : Análise Da Situação Atual No. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, p. 14–20, 2005.

FERGUS, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion

batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 939–954, 2010.

FONSECA, D. S. **Cobalto**. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6366. Acesso em: 1 nov. 2015.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341–357, 1993.

GARCIA, E. M. et al. Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium-ion batteries: its application as coating on SOFC interconnects. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 11, p. 1373–1379, 2012.

GARCIA, E. M.; LINS, V. F. C.; MATENCIO, T. Metallic and Oxide Electrodeposition. In: **Modern Surface Engineering Treatments**. Capítulo 5. InTech, 2013. p. 101–122.

GARCIA, J. R.; LAGO, D. C. B. DO; SENNA, L. F. DE. Electrodeposition of Cobalt Rich Zn-Co alloy Coatings from Citrate Bath. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 947–957, ago. 2014.

GOODENOUGH, J. B.; PARK, K. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of The American Chemical Society**, 2012.

GROSS, T.; HESS, C. Raman diagnostics of LiCoO₂ electrodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 220–225, 2014.

GU, Y.; CHEN, D.; JIAO, X. Synthesis and electrochemical properties of nanostructured LiCoO₂ fibers as cathode materials for lithium-ion batteries. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 38, p. 17901–6, 2005.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química** Química Nova, 1995.

HOUAS, A. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

ISMAIL, J.; AHMED, M. F.; VISHNU KAMATH, P. Cyclic voltammetric studies of pure and doped films of cobalt hydroxide in 1 M KOH. **Journal of Power**

Sources, v. 36, n. 4, p. 507–516, 1991.

JEONG, E.; WON, M.; SHIM, Y. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO₂ prepared by a complex formation reaction. **Journal of Power Sources**, v. 70, p. 70–77, 1998.

JHA, M. K. et al. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. **Waste Management**, v. 33, n. 9, p. 1890–1897, 2013.

JULIEN, C. et al. Combustion synthesis and characterization of substituted lithium cobalt oxides in lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 241–248, 2000.

KALU, E. et al. Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide. **Nano**, v. 92, p. 163–167, 2001.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1–14, 2004.

LEE, C. K.; RHEE, K. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 109, n. January, p. 17–21, 2002.

LI, L. et al. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 30, p. 2615–2621, 2010a.

LI, L. et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 288–293, 2010b.

LI, L. et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 180–189, 2013.

LI, L. et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, v. 262, p.

380–385, 2014.

LINDEN, D.; REDDY, T. B. **HANDBOOK OF BATTERIES**. Capítulo 35.

LIU, Q. et al. Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 1, p. 104–113, 2009.

MA, Z. Cobalt Oxide Catalysts for Environmental Remediation. **Current Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 15–26, 2014.

MENDOZA, L. et al. Raman evidence of the formation of LT-LiCoO₂ thin layers on NiO in molten carbonate at 650°C. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 356–361, 2004.

MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestrutura em Fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MUCHNICK, N. et al. SPINEL LiFe_xCo_{2-x}O₄ (0.25 ≤ x ≤ 1) AS CATHODES IN LITHIUM BATTERIES. RELATIONSHIP BETWEEN IONIC DISTRIBUTION AND LITHIUM ION INSERTION. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 4, p. 2005–2010, 2013.

NAYAKA, G. P. et al. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. **Hydrometallurgy**, v. 151, p. 73–77, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. a Fotocatálise Heterogênea E Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

PRADO, A. G. S. QUÍMICA VERDE, OS DESAFIOS DA QUÍMICA DO NOVO MILÊNIO. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738–744, 2003.

PREDONA, L.; JITIANU, A. Thermal behavior of Li – Co-citric acid water-

based gels as precursors for LiCoO₂ powders. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 145–153, 2015.

RAO, M. M. et al. High-temperature combustion synthesis and electrochemical characterization of LiNiO₂, LiCoO₂ and LiMn₂O₄ for lithium-ion secondary batteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, n. 5, p. 348–354, 2001.

RAUF, M. A. et al. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 373–378, 2010.

SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2419–2430, 2010.

SHEDD, K. B. **2013 Minerals Yearbook - Explosives [Advance Release]**. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/explosives/myb1-2013-explo.pdf>. Acessado em 15/11/2015.

SHEDD, K. B. **Cobaltgarss 2014**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2015-cobal.pdf>. Acessado em 15/11/2015.

WANG, G.; WANG, B. Hydrothermal synthesis and optical , magnetic and supercapacitance properties of nanoporous cobalt oxide nanorodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 4357–4361, 2009.

WANG, R. et al. Mesoporous Co₃O₄ materials obtained from cobalt e citrate complex and their high capacitance behavior. **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 358–363, 2012.

WARANG, T. et al. Applied Catalysis B: Environmental Co₃O₄ nanoparticles assembled coatings synthesized by different techniques for photo-degradation of methylene blue dye. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 132-133, p. 204–211, 2013.

YANG, J. et al. Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt

oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 111–119, 2010.

Z, E.; STOYANOVA, R.; GOROVA, M. Ultrafine Layered obtained from Citrate Precursors. **Ionics**, v. 3, p. 1–15, 1997.

ZHECHEVA, E. et al. Lithium - Cobalt Citrate Precursors in the Preparation of Intercalation Electrode Materials. **Chemestry of Matetrials**, v. 4756, n. 17, p. 1429–1440, 1996.

ZHOU, Z.; DENG, Y.; WAN, H. Structural Diversities of Cobalt (II) Coordination 2005. **CRYSTAL GROWTH &DESIGN**, v. 5, p. 1109–1117, 2005.